

修士学位論文

題 名

コロイド量子ドットの光吸収・
発光特性に関する理論的解析

指導教授

中谷 直輝 准教授

平成 31年 1月 10日 提出

首都大学東京大学院

理工学研究科 分子物質化学 専攻

学修番号 17880334

氏 名 村田 レオ

目次

ハロゲン修飾 PbS 量子ドットに関する電荷移動速度

第 1 章 序論.....	1
第 2 章 PbS 量子ドット.....	3
2.1 背景.....	3
2.2 計算方法.....	4
2.3 量子ドットパッシベーションモデル.....	7
2.4 吸収スペクトル.....	14
2.5 電子移動反応速度.....	22
2.6 まとめ.....	28
第 3 章 ペロブスカイト量子ドット.....	29
3.1 背景.....	29
3.2 計算方法.....	30
3.3 CsPbI ₃ ペロブスカイト量子ドットモデル.....	31
3.4 Cs ₁₉ Pb ₈ X ₃₆ ⁻ ペロブスカイト量子ドットモデル.....	31
3.5 亜鉛置換 Cs ₁₉ Pb _{8-x} Zn _x X ₃₆ ⁻ ペロブスカイト量子ドットモデル.....	42
3.6 錫置換 Cs ₁₉ Pb _{8-x} Sn _x X ₃₆ ⁻ ペロブスカイト量子ドットモデル.....	45
3.7 Cs ₁₉ Pb ₈ X ₃₆ ⁻ 酢酸イオンパッシベーションモデル量子ドットモデル.....	51
3.8 ペロブスカイト量子ドットの電子カップリング.....	52
3.9 まとめ.....	56
第 4 章 結論.....	57
付録.....	58
謝辞.....	62

参考文献.....	..63
-----------	------

第 1 章 序論

量子ドットとは物質がボーア半径程度の量子力学に従う独特な光学特性をもつ半導体ナノ粒子である。10-10⁶ 個の原子によって構成される量子ドットは粒径が 2-10nm 程度であり、半導体のバルク結晶と分子の中間の存在である。主な半導体としての組成はカドミウムを用いた CdS や CdSe を始めとして PbS、PbSe、InAs、GaAs などが広く利用されている。量子ドットの大きな特徴としては励起子が量子ドット中に閉じ込められることで原子のように離散的なエネルギー値をとるため、粒径に依存して光吸収及び発光の波長がシフトすることである。離散的なエネルギーは量子閉じ込め効果によるものであり、量子井戸が 1 次元の量子閉じ込め、量子細線が 2 次元の量子閉じ込めであるのに対して量子ドットでは 3 次元の量子閉じ込め効果が起きている。これが量子ドットの性質を特徴づけている。

バルクの半導体に対して、量子ドットを利用する利点は主に 2 つ存在する。1 つ目は量子サイズ効果である。先述の通り量子ドットのサイズによって吸収発光の波長はシフトし、粒径が大きくなるほどバンドギャップは小さく、光の波長は長くなる。よって従来の半導体と違い、調整時の粒径を制御するだけで吸収・発光波長を任意に変化させた量子ドットを設計することができる。もう 1 つは多重励起子生成である。通常 1 つの光子に対して励起子も 1 つ生成するが、量子ドットにおいては 1 つの光子に対して複数の励起子が生成されるという現象が起きる。以上が大きな利点であるが、これらに加えて量子効率の高さ(100%も実現可能[1])や、シャープなスペクトルが得られる[2]など、より有利な次世代半導体材料として期待されている。

量子ドットはその半導体としての特性から応用先も広い。ナノサイズの構造であることを活かした生体イメージング材料として、量子ドットを血中から体内のあらゆる部分に分散させることや、特定の分子と結合させて標的細胞に用いることで医用画像等に応用可能である[3]。従来利用されている有機色素と比べて、あらゆる波長の光を発することができる点や蛍光寿命が長い点でより有望な材料であり実用化が検討されている。

また、そのサイズの小ささから充填密度を高めることができるため、ディスプレイやレーザーにおける発光材料として大きな利点がある。特に、可視光の全域に渡って発光波長を任意に調節できるため、有望なディスプレイ材料として注目されている。近赤外領域の光学材料としては極めて有利となっている。加えて発光材料においては複数の色が混ざらない純粋な色の光が求められているため、発光ピークが鋭い点は量子ドットを用いる大きな理由でもある。

加えて太陽電池への応用が挙げられる。太陽電池材料としての量子ドットの利点は前述の通り理論的な展望から将来的に高効率が見込める点が1つである。実際にその光電変換効率は近年大きく向上しており、2010年時点では4%にも満たなかったが2016年には11.3%にまで向上している[4]。上昇率としては他の次世代太陽電池と比較してもトップクラスである。またもう1つの利点としては吸収波長を自由に設計できる点にある。従来の太陽電池は可視光に吸収帯を持つ材料が大半であり、赤外光まで吸収できる材料は少ない。しかし量子ドットであれば粒径の調節により紫外から赤外まで吸収帯を持った材料を作製できる。こうした面からも注目され、研究が盛んに行われている。

量子ドットが太陽電池や発光材料の応用が活発に行われるようになって日が浅く、効率の上昇に関わる基礎研究が未だ不十分な状況である。特に量子ドット間の相互作用や配位子等を使った安定性に関する議論は実験だけでは困難な面がある。そこで本研究では第2章でPbS量子ドット太陽電池に着目し、配位子の相互作用によるドット間のキャリア移動から光吸収材料としての優位性を評価する研究を行った。また、第3章において無機ペロブスカイト量子ドット発光材料に着目し、元素組成ごとの励起エネルギー及び性能についての研究を行った。

第2章 PbS 量子ドット

2.1 背景

PbS 量子ドット太陽電池は有望な光電変換材料である。PbS は励起子のボーア半径が大きく、そのため太陽光のスペクトルの広い範囲で吸収することが可能な材料である。PbS 量子ドット太陽電池はガラス基板上にスピコート法によって成膜し、電極を堆積させる製法が主流となっている[5]。この量子ドットを実用化するにあたって課題となっているのが表面処理である。量子ドットの内部の原子は周囲の原子と結合を形成しているために安定な状態であるが、表面の原子は内部とは異なり結合が形成されていないために反応性が高く不安定な状態となっている。この表面の不安定原子に由来する表面準位が太陽電池においては励起した電子をトラップし、電荷再結合を起こしてしまう。このように電極へ到達するはずだった電子が、この表面準位で再結合することは、光電変換効率に大きな損失を与える。これを防ぐために行われているのが、量子ドット表面を配位子によって覆うことで不動態化させるパッシベーションと呼ばれる操作である。パッシベーションを行う理由は前述のものを含めて4つある。1つ目は量子ドット同士の凝集を防ぐこと。2つ目は周囲の化学的環境から保護すること。3つ目は表面を安定化させること。4つ目は特定の溶媒への溶解性を制御することである。パッシベーションを行う配位子はアミン類やカルボン酸などの有機配位子が一般的であり、特にオレイン酸が多く用いられている[6]。有機配位子は安定化には良い働きをするが、長鎖の配位子であることから量子ドットのコア同士の距離が開くことで量子ドット間のキャリア移動が阻害されてしまう。そこで量子ドットの安定性を保ちつつキャリア移動が活発に起きる短鎖の配位子として注目されるのが、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン配位子である[7]。量子ドットのパッシベーションに着目した基礎研究は少なく、特に理論研究についてはほとんど報告されていない。そのため新規材料の開発に必要な基礎的な知見が不足している。本研究ではハロゲンによりパッシベートされた量子ドットについて、電子物性を再現する信頼性の高い計算モデルを構築し、その構造や光吸収につ

いての検討を行った。また量子ドットモデルにおける電子移動へのパッシベーションの影響についても解析を行った。

2.2 計算方法

PbS 量子ドットに関する先行研究[10]を参考に、バルク構造より $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ 、 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ となるユニットを切り出し、図 1 のようなモデルを構築した。この構造から表面の鉛過多の状況を疑似的に再現するために硫黄原子を数個取り去った構造を作り、その数に応じてハロゲンを配位させた。 $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ を基とし

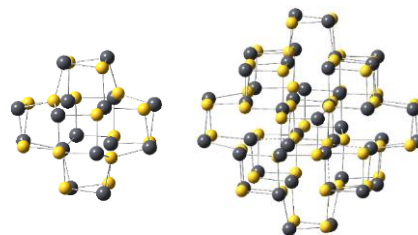


図 1 $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ 、 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ の構造

たモデルにおいては配位数に差をつけるために $\text{Pb}_{16}\text{S}_{12}$ 、 Pb_{16}S_8 、 Pb_{16}S_4 の構造を作製した。それぞれの構造において取り除かれた硫黄 1 原子に対してハロゲン 2 原子を配位させ $\text{Pb}_{16}\text{S}_{12}\text{X}_8$ 、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_8\text{X}_{16}$ 、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{X}_{24}$ のモデルを用意した。このモデルは塩素、臭素、ヨウ素の 3 種類のハロゲンについて構築したため、合計 9 個のモデルを作製した。また $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ を基にして配位数が最大となる $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{X}_{56}$ モデルを、ハロゲンに塩素、臭素を考慮したモデルを作製した。

作製したモデルについて密度汎関数計算 (DFT)[11][12][13][14]による構造最適化を行い、最安定となる構造を探索した。得られた最適化構造において分子振動の分析から構造の安定性を、Natural Bonding Orbital (NBO)計算[15][16][17]によって量子ドットを構成する各原子の電荷の分布をそれぞれ評価した。加えて各モデルにおける吸収ピークを時間依存 DFT (TD-DFT) 計算[18]により求め、スペクトルとして描画した。以上の計算は Gaussian16[19]を用いて実行した。交換相関汎関数は B3LYP[20]を用い、基底関数は鉛原子とヨウ素原子については有効核ポテンシャルを含めた LanL2DZ[21]、硫黄原子と塩素及び臭素原子については分散を考慮した aug-cc-pVDZ[22]を使用した。

一方量子ドット間の電子移動に関してマーカス理論を用いて電子移動速度の値を検証した。マーカス理論は 1982 年にルドルフ・A・マーカスにより提唱された電子移動反応速度に関する理論である[23]。本理論では、電子移動前の始状態と電子移動後の終状態のポテンシャル曲線を図 2 のように放物線で近似し、パラメータを用いて 2 つの状態間の電子移動反応速度を次の式で表す。

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda + \Delta G_0)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (1)$$

上式において ΔG_0 は電子状態前後のギブスエネルギー変化、 λ は電子移動による構造緩和エネルギーである。また V は電子カップリングを表している。

本研究では量子ドット間の電子移動を評価するために各量子ドットを平行に並べた 2 量体モデルを考えた。

下図の通りに量子ドットが並んでいる方向を X 軸、X 軸に垂直な方向を y 軸としたときに、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ 及びそのパッシベーションモデルについては X 軸と y 軸に変位

させ、 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ 及びそのパッシベーションモデルは X 軸にのみ変位させ電子移動の傾向を解析した。このとき図 3 のように X 軸方向の変位の値は各量子ドットの両端の原子間の距離で定義し、y 軸方向の変位は X 軸変位を 4 Å としたときの値で定義した。

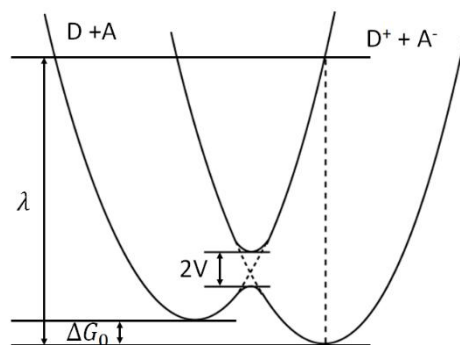


図 2 マーカス理論のポテンシャル曲線イメージ図

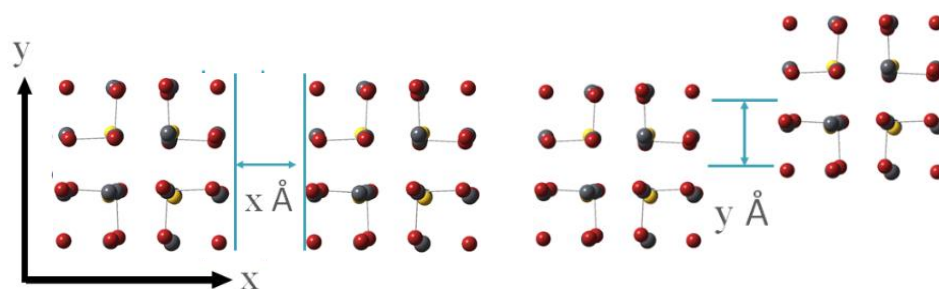


図 3 量子ドットモデルの X 軸 y 軸変位

各構造について NWchem[24]プログラムを用いて制限密度汎関数(CDFT)により始状態と終状態の電子状態の計算を行い、 ΔG_0 及び λ の値を求めた。交換相関関数と基底関数については前述と同様のものを用いた。

電子カップリングの計算にあたって量子ドット単体における占有及び非占有軌道の分子軌道係数を求め、さらに各変位での 2 量体モデルについてフォック行列を計算した。また重なり積分の値についても求めた。この計算は Gaussian16 を用いて前述と同様の交換相関関数、基底関数により計算を行った。

電子カップリングあるいは電子移動反応速度の計算は、Gaussian16 をはじめとする既存のパッケージプログラムでは実行できないため、計算プログラムを自作して実行した。

はじめに Gaussian16 により得た分子軌道係数及びフック行列から分子軌道ごとに電子移動積分を求めた。電子移動に関与するドナー・アクセプター分子をそれぞれ α 、 β としたときに、電子移動積分 $J_{\alpha\beta} = \langle \varphi_\alpha | \hat{F} | \varphi_\beta \rangle$ により計算される。これを各軌道において(2)、(3)、(4)式により計算した。

$$\text{HOMO-HOMO: } J^{HT} = \langle \varphi_{HOMO} | F^{KS} | \varphi_{HOMO} \rangle \quad (2)$$

$$\text{LUMO-LUMO: } J^{CT} = \langle \varphi_{LUMO} | F^{KS} | \varphi_{LUMO} \rangle \quad (3)$$

$$\text{HOMO-LUMO: } J^{CR} = \langle \varphi_{HOMO} | F^{KS} | \varphi_{LUMO} \rangle \quad (4)$$

ここで得られた電子移動積分及び対応する軌道の重なり積分、軌道エネルギーの値を用いて次の式(5)により電子カップリングを計算した。

$$V = \frac{J - \frac{E_1 + E_2}{2} S}{1 - S^2} \quad (5)$$

このとき S は重なり積分、 E_1 及び E_2 は各軌道のエネルギーを表す。得られた HOMO-HOMO、LUMO-LUMO、HOMO-LUMO のカップリングはそれぞれホール移動、電荷移動、電荷再結合に対応する。各キャリアでの電子カップリングの値とギブスエネルギー変化、構造緩和エネルギーを用いて(1)式を用いて電子移動反応速度を見積もった。

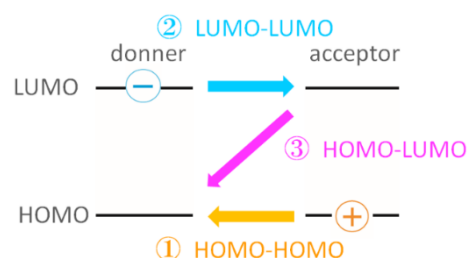


図 4 各軌道における電子移動の模式図

2.3 量子ドットパッシベーションモデル

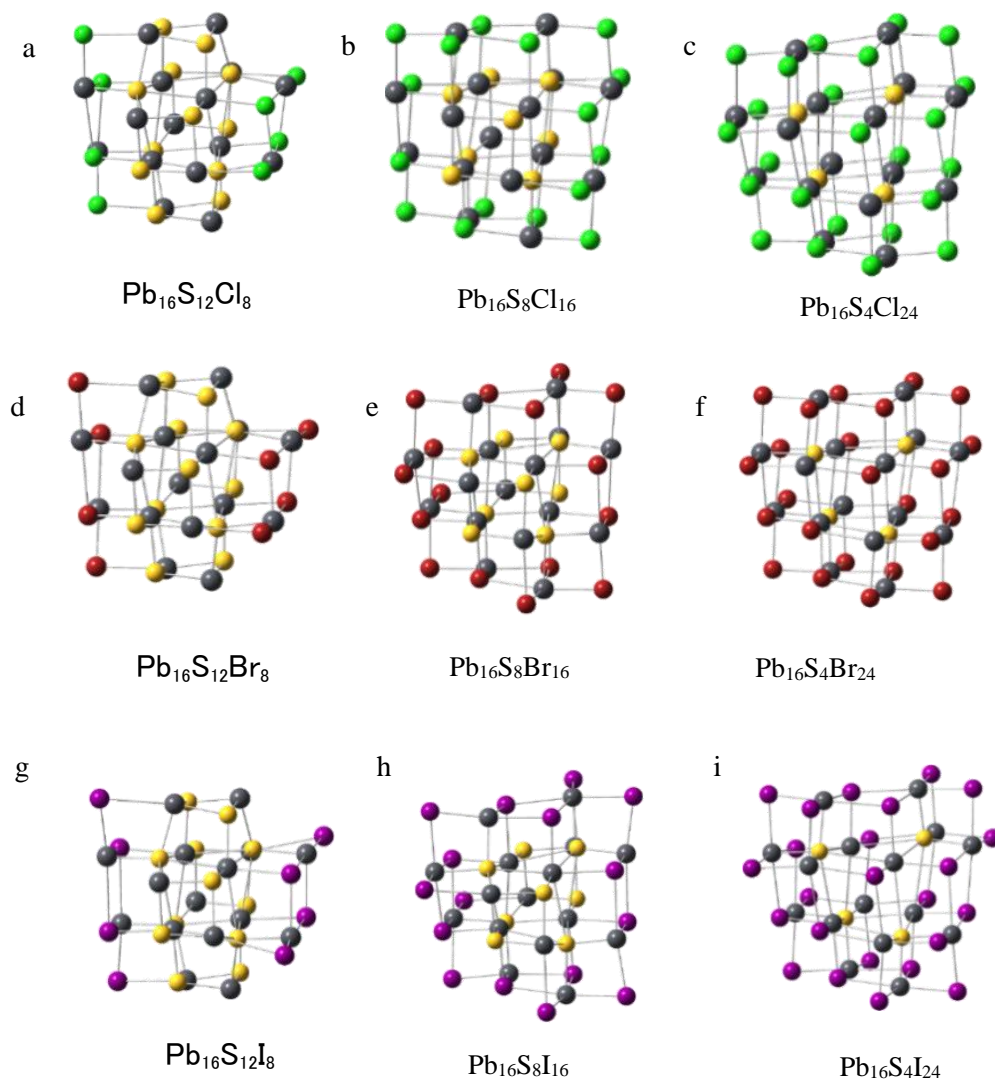


図 5 $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ のハロゲンパッシベーションモデル。黄色、緑色、赤色、紫色、黒色の球はそれぞれ硫黄、塩素、臭素、ヨウ素、鉛原子を表す。a)塩素 8 配位モデル $\text{Pb}_{16}\text{S}_{12}\text{Cl}_8$ 、b)塩素 16 配位モデル $\text{Pb}_{16}\text{S}_8\text{Cl}_{16}$ 、c)塩素 24 配位モデル $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Cl}_{24}$ 、d)臭素 8 配位モデル $\text{Pb}_{16}\text{S}_{12}\text{Br}_8$ 、e)臭素 16 配位モデル $\text{Pb}_{16}\text{S}_8\text{Br}_{16}$ 、f)臭素 24 配位モデル $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Br}_{24}$ 、g)ヨウ素 8 配位モデル $\text{Pb}_{16}\text{S}_{12}\text{I}_8$ 、h)ヨウ素 16 配位モデル $\text{Pb}_{16}\text{S}_8\text{I}_{16}$ 、i)ヨウ素 24 配位モデル $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{I}_{24}$

表 1 $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ パッシベーションモデルのハロゲン及び配位数ごとの量子ドット直径と鉛原子の NBO 電荷。

ハロゲン配位子の数	ハロゲン	直径 / Å	電荷 (内部 Pb)	電荷 (表面 Pb)
8	Cl	11.31	1.059	1.142
	Br	11.78	1.017	1.127
	I	12.52	0.896	1.121
16	Cl	12.75	1.134	1.280
	Br	13.27	1.019	1.154
	I	14.29	0.850	1.112
24	Cl	12.68	1.188	1.267
	Br	13.35	1.018	1.119
	I	14.68	0.684	0.874

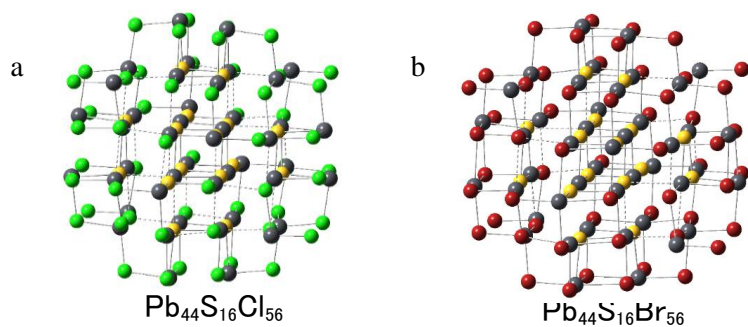


図 6 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ のハロゲンパッシベーションモデル。a)塩素 56 配位モデル $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Cl}_{56}$ 、b)臭素 56 配位モデル $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Br}_{56}$

表 2 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ パッシベーションモデルのハロゲン及び配位数ごとの量子ドット直径と鉛原子の NBO 電荷。鉛原子の電荷は内部の 4 原子と表面の 12 原子の平均を示す。

量子ドットモデル	直径 / Å	電荷 (内部 Pb)	電荷 (表面 Pb)
$\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$	15.63	1.136	0.947
$\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Cl}_{56}$	17.56	1.235	0.997
$\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Br}_{56}$	19.53	1.107	0.899

図 5 に $\text{Pb}_{16}\text{S}_{12}\text{X}_8$ 、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_8\text{X}_{16}$ 及び $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{X}_{24}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ 、 Br 及び I) の最適化構造を示した。全てのハロゲン配位量子ドットのモデルで共通して、ハロゲン配位子が複数の Pb 原子に配位した安定構造が得られた。量子ドット表面の S 原子がハロゲン配位子で置換されており、表面 Pb 原子へのハロゲンの配位数は最大で 4 である。 $\text{Pb}_{16}\text{S}_{12}\text{X}_8$ 、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_8\text{X}_{16}$ 及び $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{X}_{24}$ の各構造は、それぞれ S_4 、 C_{2v} 及び T_d 対称性をもつ。特に、ハロゲン配位子の数が最大となる $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{X}_{24}$ は、ハロゲン配位子をもたない $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ と同様の高い対称性をもつ。

各構造の鉛原子に注目すると、表 1 より配位子の電気陰性度の高い $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ の順に電荷が高くなる傾向があることがわかる。また、鉛-ハロゲン間の距離はハロゲンのイオン半径と同様に $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ の順に長くなっており、この傾向は各量子ドットの粒径にも表れている。ハロゲン配位子に Cl を用いた場合と I を用いた場合とで量子ドットモデルの直径を比較すると、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{X}_{24}$ モデルにおいて I 配位の量子ドットの直径の方が 1.21 から 2.00 Å 大きい。ここで、量子ドットの直径は末端のハロゲン間の距離とした。また、ハロゲン配位子としてヨウ素を用いた場合に、表面と内部における鉛原子の電荷の差は最大となっており、ヨウ素配位モデルにおいて内部の鉛原子は電気的中性に近い状態となっている。

図 6 に $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ 量子ドットモデルと、 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ 量子ドット表面の S 原子を Cl 原子及び Br 原子で置換した $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{X}_{56}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ 及び Br) 量子ドットモデルの最適化構造を示す。 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{X}_{24}$ と $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{X}_{56}$ とではどちらも T_d 対称性を持ち、その直径を比較すると、 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{X}_{56}$ の方が 4.88 から 6.18 Å 大きい。

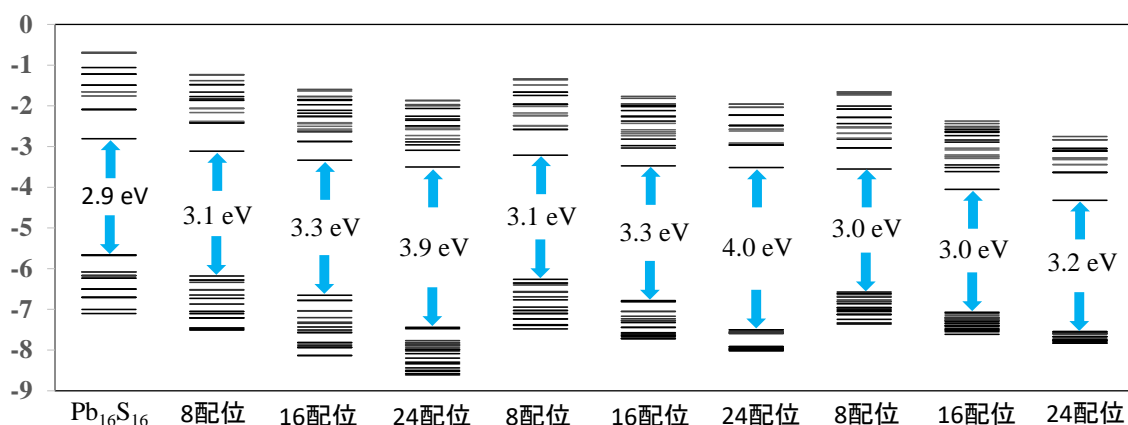


図 7 $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ とそのパッシベーションモデルにおける占有軌道と非占有軌道。占有軌道はエネルギーの高い 20 軌道、非占有軌道はエネルギーの低い 20 軌道を表示している。

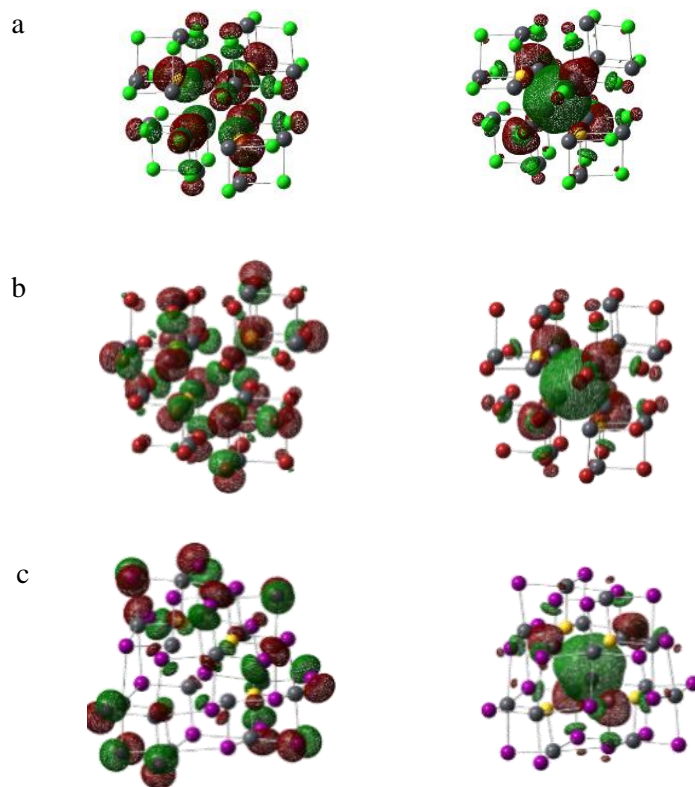


図 8 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{X}_{24}$ モデルのフロンティア軌道。a) $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Cl}_{24}$ モデルの HOMO(左)、LUMO(右)、b) $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Br}_{24}$ モデルの HOMO(左)、LUMO(右)、c) $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{I}_{24}$ モデルの HOMO(左)、LUMO(右)、

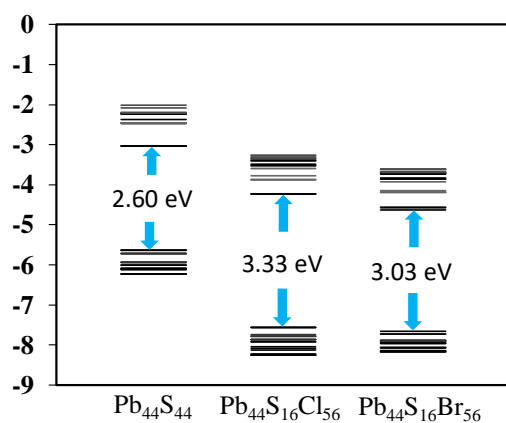
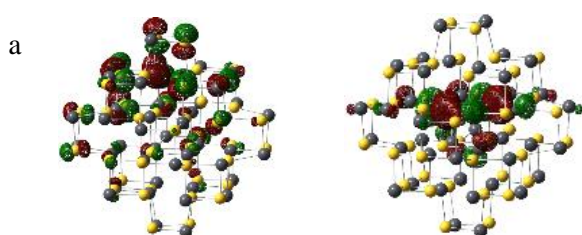


図 9 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ とそのパッシベーションモデルにおける占有軌道と非占有軌道。占有軌道はエネルギーの高い 20 軌道、非占有軌道はエネルギーの低い 20 軌道を表示している。



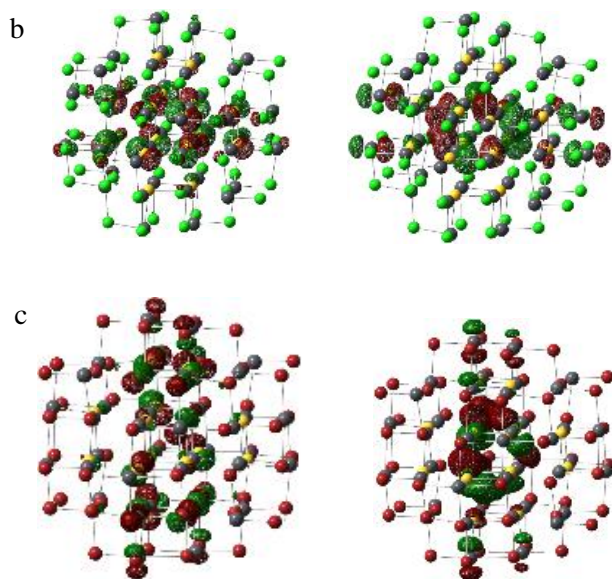


図 10 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ とそのハロゲンパッシベーションモデルのフロンティア軌道。a) $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ モデルの HOMO(左)、LUMO(右)、b) $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Cl}_{56}$ モデルの HOMO(左)、LUMO(右)、c) $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{I}_{56}$ モデルの HOMO(左)、LUMO(右)

$\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ 、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_{12}\text{X}_8$ 、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_8\text{X}_{16}$ 及び $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{X}_{24}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ 及び I)量子ドットモデルのフロンティア軌道のエネルギー準位と HOMO-LUMO ギャップを図 3 に示す。また、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{X}_{24}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ 及び I)量子ドットモデルの HOMO と LUMO の分布を図 7 に示す。

最も特徴的な傾向としては、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ モデルに対してパッシベーションモデルのハロゲンの配位数が増えるにつれて HOMO-LUMO ギャップが広がっている点である。全てのハロゲンにおいて HOMO-LUMO ギャップの変化は同様の傾向を示しており、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ の HOMO-LUMO ギャップ (2.9 eV) に対して、ハロゲンが 8 配位、16 配位、24 配位と配位数が増えるにつれてギャップが広がる傾向があり、すべてのハロゲンについて同様の傾向がみられる。以上の結果パッシベーションの効果十分に現れていると考えられる。

各軌道のふるまいに注目すると、LUMO のエネルギーは配位数によらずほぼ一定であるが、HOMO のエネルギーは配位数の増加にともなって大きく減少している。 $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ と比べると、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Cl}_{24}$ の LUMO はエネルギー的に 0.69 eV 低くなっている程度であるが、HOMO では 1.77 eV 低くなっており、その変化幅は LUMO の 2 倍以上と顕著である。同様に $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Br}_{24}$ モデルでは LUMO が 0.71 eV、HOMO が 1.83 eV 低い値となり、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{I}_{24}$ モデルでは LUMO が 1.51 eV、HOMO が 1.88 eV 低い値であった。この HOMO のふるまいは、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ において HOMO 及びその近傍に存在していた表面準位が配位子の作用により取り除かれる、あるいは安定化されることによるものと考えられる。したがって、ハロゲンによるパッシベーションは表面準位の除去という観点からも有効であると考えられる。

2.4 吸収スペクトル

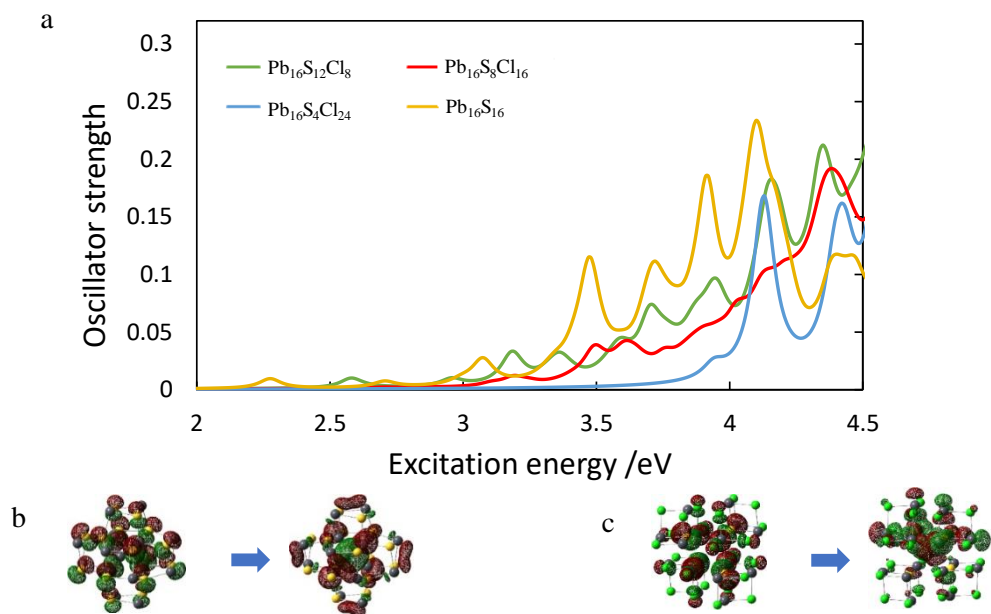


図 11 a) $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ 塩素パッシベーションモデルの配位数ごとの吸収スペクトル、b) $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ の最低エネルギーピークの帰属 c) $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Cl}_{24}$ の最低エネルギーピークの帰属

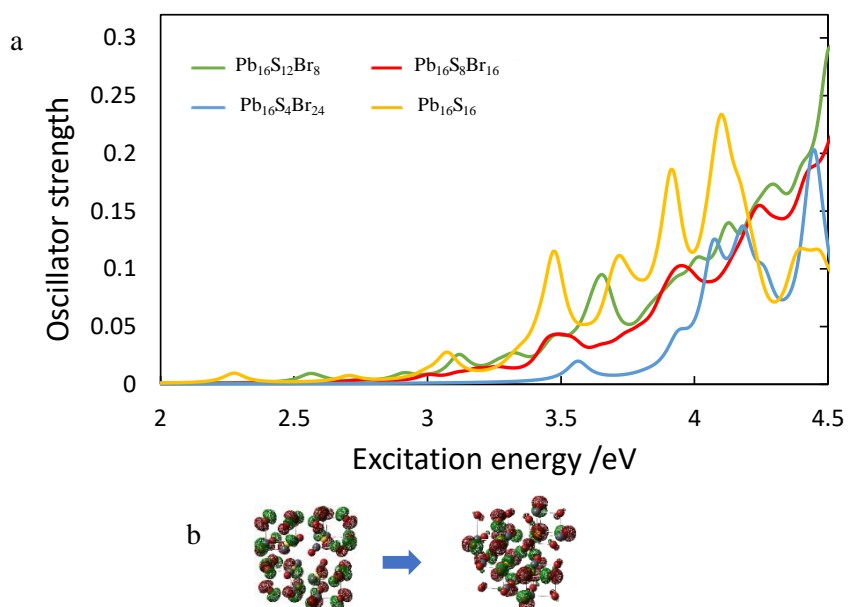


図 12 a) $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ 臭素パッシベーションモデルの配位数ごとの吸収スペクトル b) $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Br}_{24}$ の最低エネルギーピークの帰属

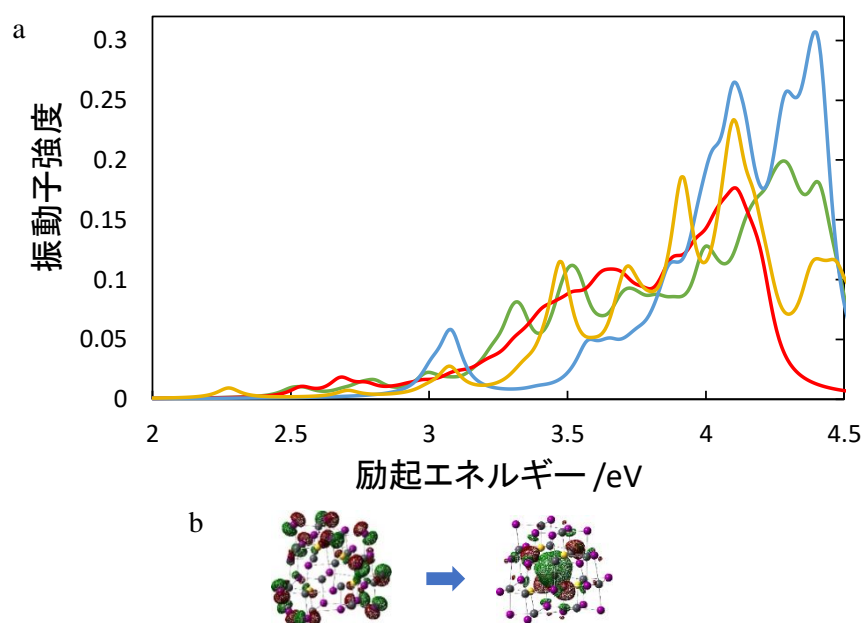


図 13 a) $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ ヨウ素パッシベーションモデルの配位数ごとの吸収スペクトル、b) $\text{Pb}_{16}\text{S}_{4}\text{I}_{24}$ の最低エネルギーピークの帰属

表 3 $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ の主な吸収ピークとその電子配置。以降 HOMO を H、LUMO を L と略して記載する。

励起準位	励起エネルギー /eV	振動子強度	主要な電子配置		
1	2.3487	0.0035	H-2	->	L
2	2.3487	0.0035	H-1	->	L
3	2.3487	0.0035	H	->	L
			H-3	->	L+1
25	3.1765	0.0095	H-1	->	L+2
			H	->	L+3
			H-3	->	L+2
26	3.1765	0.0095	H-2	->	L+3
			H-1	->	L+1
			H-3	->	L+3
27	3.1765	0.0095	H-2	->	L+2
			H	->	L+1

表 4 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Cl}_{24}$ の主な吸収ピークとその電子配置

励起準位	励起エネルギー /eV	振動子強度	主要な電子配置			
12	4.1617	0.0464	H-10	->	L	1.07 %
			H-5	->	L	2.27 %
			H-3	->	L	1.38 %
			H	->	L+1	43.26 %
			H-9	->	L	1.05 %
13	4.1625	0.0464	H-5	->	L	1.38 %
			H-3	->	L	2.11 %
			H	->	L+2	40.53 %
			H	->	L+3	2.93 %
			H-11	->	L	1.06 %
14	4.1627	0.0465	H-4	->	L	3.46 %
			H	->	L+2	2.92 %
			H	->	L+3	40.55 %

表 5 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Br}_{24}$ の主な吸収ピークとその電子配置

励起準位	励起エネルギー /eV	振動子強度	主要な電子配置			
7	3.5844	0.0041	H-5	->	L	46.04 %
8	3.5847	0.0041	H-6	->	L	46.06 %
9	3.5848	0.0041	H-7	->	L	46.51 %

表 6 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{I}_{24}$ の主な吸収ピークとその電子配置

励起準位	励起エネルギー /eV	振動子強度	主要な電子配置				
12	3.0443	0.0063	H-20	->	L	17.07	%
			H-15	->	L	1.90	%
			H-14	->	L	3.54	%
			H-13	->	L	25.18	%
			H-22	->	L	2.77	%
13	3.0445	0.0064	H-21	->	L	14.43	%
			H-14	->	L	26.91	%
			H-13	->	L	3.40	%
			H-22	->	L	14.63	%
14	3.0451	0.0063	H-21	->	L	2.86	%
			H-15	->	L	28.23	%
			H-13	->	L	2.03	%
			H-22	->	L	1.59	%
21	3.1402	0.0064	H-19	->	L	13.88	%
			H-18	->	L	26.91	%
			H-15	->	L	3.03	%
			H-19	->	L	6.06	%
22	3.1403	0.0065	H-18	->	L	1.88	%
			H-17	->	L	33.06	%
			H-14	->	L	2.67	%
			H-20	->	L	1.45	%
23	3.1404	0.0064	H-19	->	L	20.94	%
			H-18	->	L	12.20	%
			H-17	->	L	7.73	%
			H-13	->	L	2.31	%

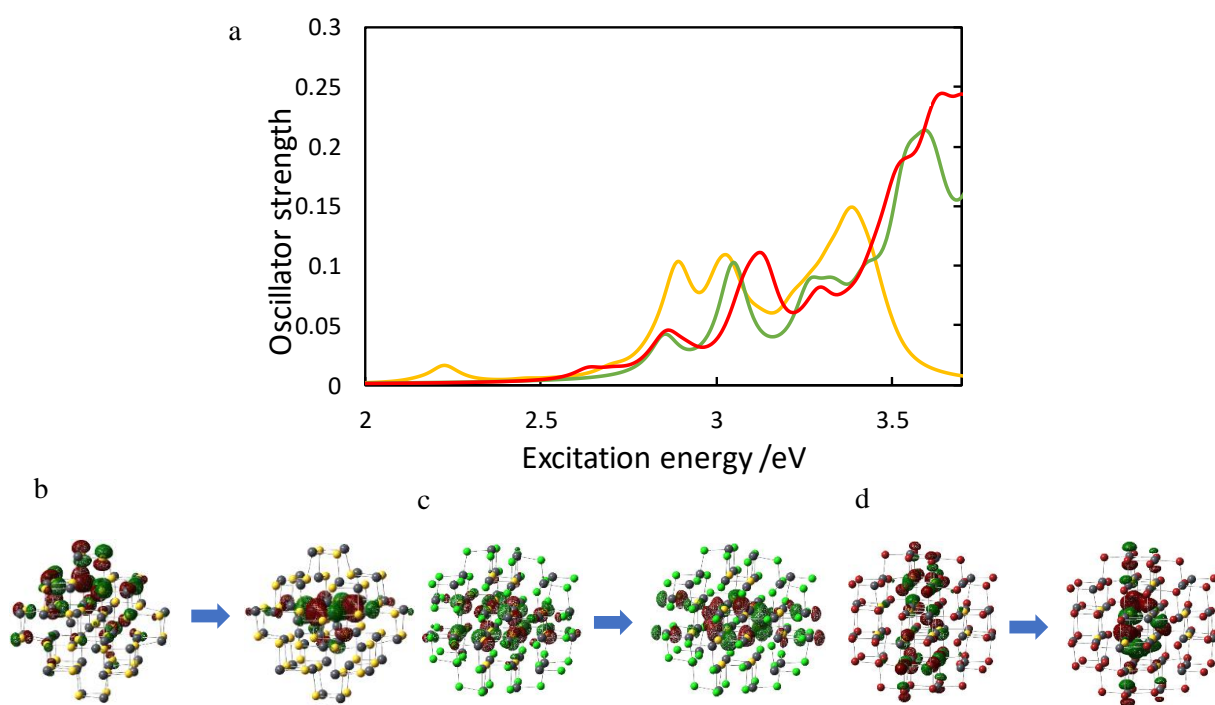


図 14 a) $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ とそのパッシベーションモデルの吸収スペクトル。黄線が $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ 、緑線が $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Cl}_{56}$ 、赤線が $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Br}_{56}$ を表す。b) $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ の最低エネルギーピークにおける HOMO-4 → LUMO の遷移図、c) $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Cl}_{56}$ の最低エネルギーピークにおける HOMO-2 → LUMO+2 の遷移図、d) $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Br}_{56}$ の最低エネルギーピークにおける HOMO-3 → LUMO+3 の遷移図

配位数ごとのパッシベーションモデルの吸収スペクトルを図 7、8、9 に、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ と 24 配位構造の各スペクトルの帰属を表 2、3、4 に示す。図 7-9 に示した $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ の吸収スペクトルでは、3 eV 近傍に振動子強度の小さいピークが複数確認できるが、ハロゲン配位量子ドットモデルの吸収スペクトルでは、これらのピークの数が増加している。これは、パッシベーションによって表面準位が除去されたことを示唆するものである。また前述のとおり、HOMO-LUMO ギャップの増加にともなって、吸収スペクトルは青方シフトしている。いずれの傾向もパッシベーションによる表面準位の除去に由来するものである。

表 3 より、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ の吸収スペクトルの吸収端には、励起エネルギーが 2.35 eV の励起状態に対応する 3 つの縮退した吸収ピークが現れる。この三重縮退した励起状態の主要な電子配置はそれぞれ、HOMO→LUMO、HOMO-1→LUMO 及び HOMO-2→LUMO である。この HOMO、HOMO-1 及び HOMO-2 は 3 重縮退しており、いずれの占有軌道も主に S 原子の 3p 軌道から構成される。一方、LUMO は主に Pb 原子の 6p 軌道から構成されている。したがって、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ の吸収スペクトルの吸収端における 3 重縮退した吸収ピークは、S 原子の 3p 軌道から Pb 原子の 6p 軌道への遷移である。

一方、表 4 より、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Cl}_{24}$ の吸収スペクトルの吸収端における 3 つの主要なピークはそれぞれ、HOMO→LUMO、HOMO→LUMO+1 及び HOMO→LUMO+2 の遷移に帰属される。この LUMO、LUMO+1 及び LUMO+2 は 3 重縮退している。HOMO は S 原子の 3p 軌道、Cl 原子の 3p 軌道及び Pb 原子の 6s 軌道で形成され、LUMO は S 原子の 4s 軌道、Cl 原子の 3p 軌道及び Pb 原子の 6p 軌道で形成される。フロンティア軌道は主に量子ドット内部の原子上に分布しており、表面に現れる軌道は塩素の p 軌道に由来する安定な軌道となっている。このことから、パッシベーションによる表面準位の除去が確認される。

表 5 から $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Br}_{24}$ では HOMO-5→LUMO、HOMO-6→LUMO、HOMO-7→LUMO の遷移が主であり HOMO-5、HOMO-6、HOMO-7 は縮退している。HOMO-5 は硫黄の p 軌道と臭素の p 軌道、LUMO は硫黄の s 軌道と塩素の p 軌道及び鉛の p 軌道からなる。表 6 より $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{I}_{24}$ では HOMO-13→LUMO、HOMO-14→LUMO、HOMO-15→LUMO の遷移が主であり、HOMO-13、HOMO-14、

HOMO-15 は縮退している。HOMO-13 は硫黄の p 軌道とヨウ素の p 軌道、LUMO は硫黄の s 軌道とヨウ素の p 軌道及び鉛の p 軌道からなる。以上のとおりに多数の表面硫黄のフロンティア軌道への寄与が安定なハロゲンに置き換わり、パッシベーションにより軌道が変化していることがわかる。

2.5 電子移動反応速度

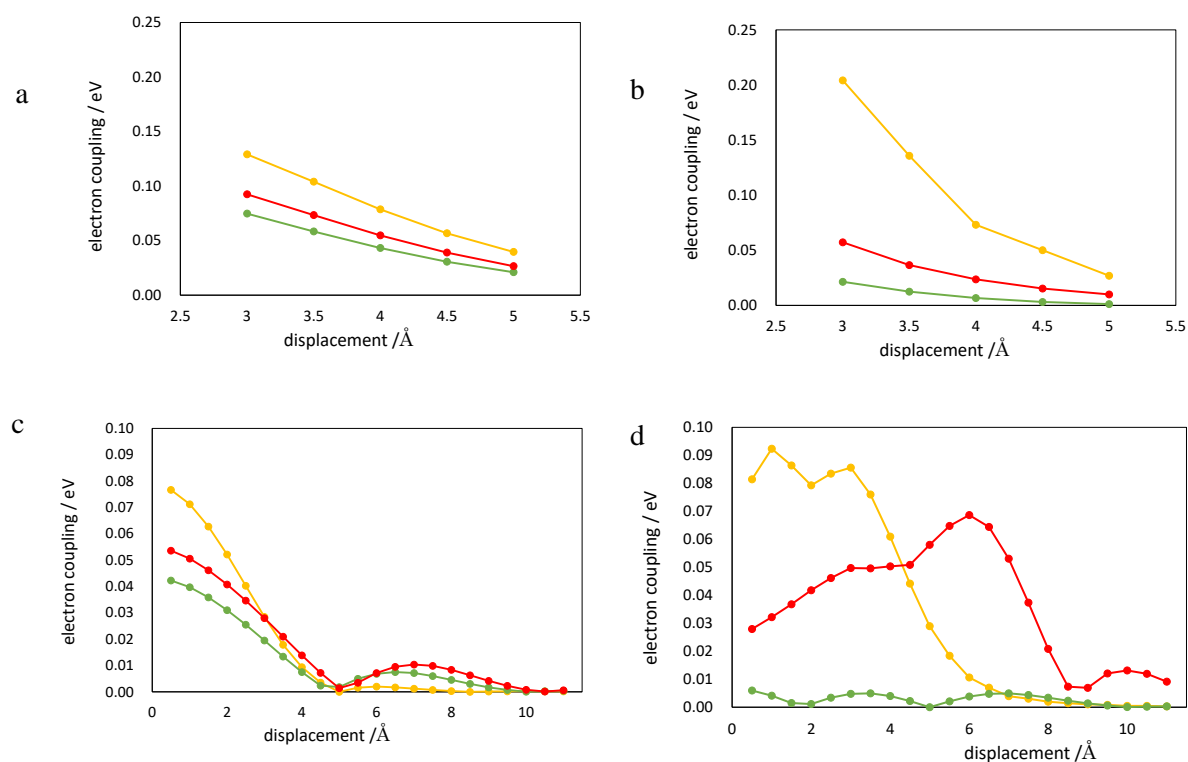


図 15 $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ 、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Cl}_{24}$ 、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Br}_{24}$ モデル量子ドット間の電子カップリング。黄線が $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ 、緑線が $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Cl}_{24}$ 、赤線が $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Br}_{24}$ を表す。a)X 軸方向変位の LUMO-LUMO カップリング b)X 軸方向変位の HOMO-LUMO カップリング c)y 軸方向変位の LUMO-LUMO カップリング d)y 軸方向変位の HOMO-LUMO カップリング

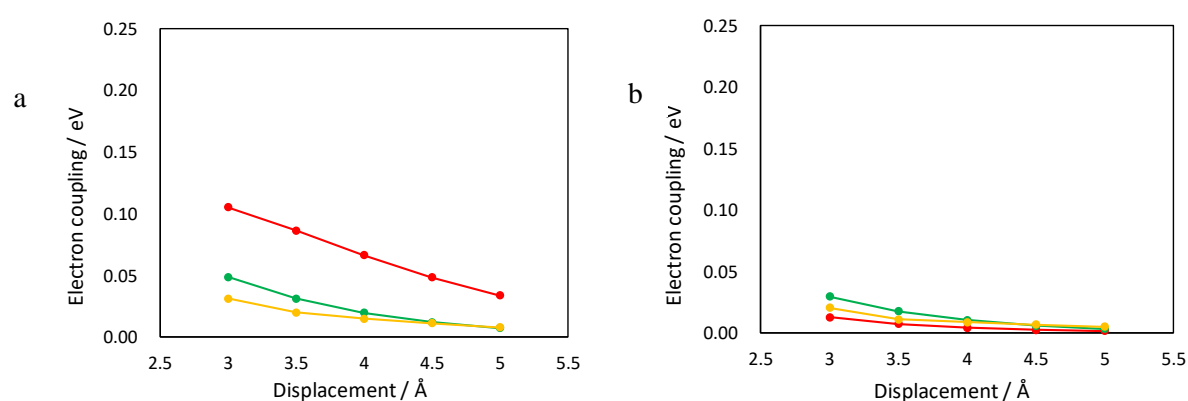


図 16 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ 、 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Cl}_{56}$ 、 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Br}_{56}$ モデル量子ドット間の電子カップリング。黄線が $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ 、緑線が $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Cl}_{56}$ 、赤線が $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Br}_{56}$ を表す。a)X 軸方向変位の LUMO-LUMO カップリング b)X 軸方向変位の HOMO-LUMO カップリング

Pb₁₆S₁₆ および Pb₁₆S₄X₂₄ モデル(X = Cl, Br)における量子ドット間の電子カップリングの値と量子ドット間距離に対する変化について、図 15 に示す。Pb₁₆S₁₆ 及びハロゲン配位量子ドットのすべてのモデルについて、電子の移動度よりも正孔の移動度が大きくなった。したがって、これらの量子ドットにおけるキャリア移動は、電子の移動が律速になると考えられる。また、すべての量子ドットモデルについて、量子ドット間の距離(x 方向の変位)が大きくなるにつれて、分子軌道の重なりが小さくなり、電子カップリングが小さくなる。この結果は、量子ドット間の距離が大きくなると、量子ドット間でのキャリア移動度が減少するという一般的な傾向と一致している。

Pb₁₆S₁₆ 及びハロゲン配位量子ドットの電子移動に対応する LUMO-LUMO 間の電子カップリングを比較すると、x 方向の変位において、常に Pb₁₆S₁₆ の方がハロゲン配位量子ドットよりも LUMO-LUMO カップリングが大きい。Pb₁₆S₁₆ の LUMO は Pb 原子の 6p 軌道を中心に表面に非局在化しており、隣り合う Pb₁₆S₁₆ 間での LUMO-LUMO カップリングは比較的大きい。これに対して、Pb₁₆S₄Cl₂₄ 及び Pb₁₆S₄Br₂₄ では、LUMO が量子ドット内部にやや局在化するため、Pb₁₆S₁₆ の場合よりも LUMO-LUMO カップリングが減少する。また、Pb₁₆S₁₆ 及びハロゲン配位量子ドットの電荷再結合に対応する HOMO-LUMO 間の電子カップリングを比較すると、LUMO-LUMO カップリングの場合と同様に、Pb₁₆S₁₆ の方が HOMO-LUMO カップリングが非常に大きい。この傾向は硫黄の p 軌道を中心とする Pb₁₆S₁₆ の HOMO と、ハロゲンの p 軌道を中心とする Pb₁₆S₄Cl₂₄ 及び Pb₁₆S₄Br₂₄ の HOMO がそれぞれ前述の LUMO とカップリングしているために生じている。

一方 y 方向変位の際には、全てのモデルで特異な傾向を示す。LUMO-LUMO では全てのモデルのカップリングに共通で、変位が 5 Å で極小となるまで単調に減少し、また増加と減少を繰り返すような振る舞いをする(図 15c)。再結合は配位子によって異なり、配位子なしの Pb₁₆S₁₆ モデルでは変位が 4 Å 以上のとき変位の増加に伴って単調減少する(図 15d)。塩素配位モデルでは全体的に低調なエネルギーのまま値の増加と減少を繰り返す。臭素配位モデルでは変位の増大にしたがってカップリングも増加し、6 Å で極大値をとるように振る舞う。このようにカップリングの増加と減少を繰り返すのは各軌道が特定の原子の p 軌道に由来するものが多く、p 軌道の重なりの有無によってカップリングの値が大きく上下するためである。この傾向は本研究におけるモデルが実験で作製

されるものに比べて小さいために起こると推測される。そのため実際の系でこの傾向は極めて小さく現れると考えられる。

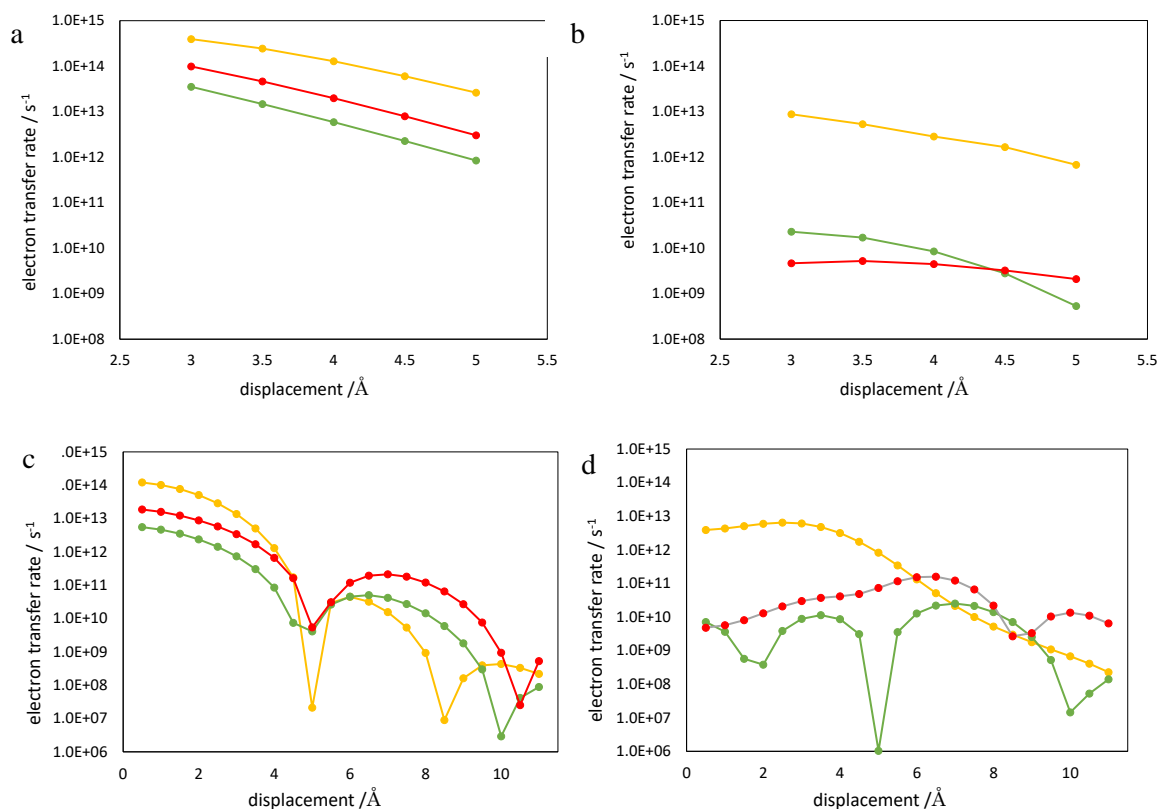


図 17 $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ 、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Cl}_{24}$ 、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Br}_{24}$ モデル量子ドット間の電子移動反応速度。黄線が $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ 、緑線が $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Cl}_{24}$ 、赤線が $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Br}_{24}$ を表す。a)X 軸方向変位の電荷移動(LUMO-LUMO)b)X 軸方向変位の電荷再結合(HOMO-LUMO)c)y 軸方向変位の電荷移動(LUMO-LUMO)d)y 軸方向変位の電荷再結合(HOMO-LUMO)

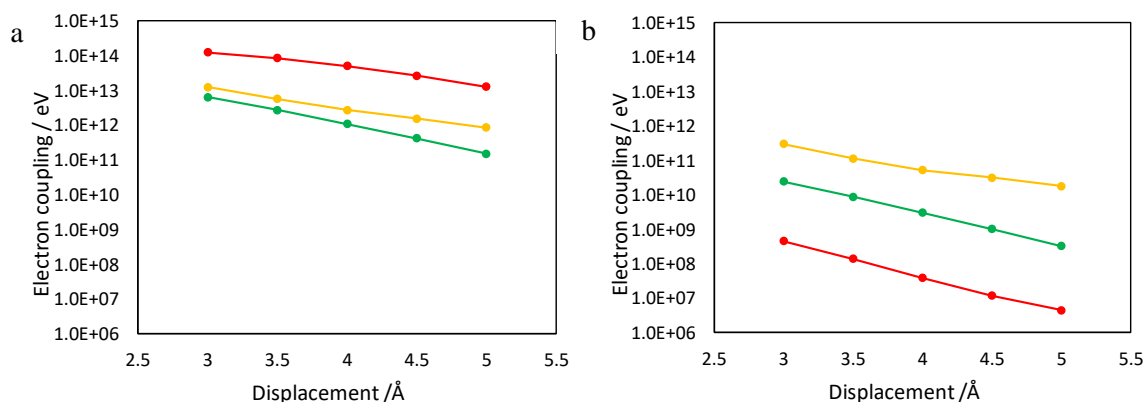


図 18 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ 、 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Cl}_{56}$ 、 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Br}_{56}$ モデル量子ドット間の電子移動反応速度。黄線が $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ 、緑線が $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Cl}_{56}$ 、赤線が $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Br}_{56}$ を表す。a)X 軸方向変位の電荷移動(LUMO-LUMO)b)X 軸方向変位の電荷再結合(HOMO-LUMO)

XとYの各方向の変位における電子移動速度を図17に示す。X方向変位においては図17a、b変位が増大するにつれて電荷移動、電荷再結合共に反応速度が単調に減少している。電荷移動については $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ 、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Br}_{24}$ 、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Cl}_{24}$ の順に反応速度が高く、電荷再結合速度は $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ 、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Cl}_{24}$ 、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Br}_{24}$ の順となっている。

Y方向変位での電子移動反応速度を図17b、cに示す。電荷移動は全モデル共通して5 Åで極めて小さい値をとりながら増加と減少を繰り返す。一方電荷再結合は極小及び極大となる変位に差があるが、増加と減少を繰り返す。こうした傾向は電子カップリングで見られた傾向と類似しており、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ 、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Cl}_{24}$ 、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Br}_{24}$ 全てにおいて電荷再結合の割合が電荷移動と同程度の値をとることがある。よってY方向に大きく変位させることは量子ドット太陽電池において電子移動の観点からは不利に働くことがわかる。

各量子ドットモデルの電荷移動：電荷再結合比をXY方向ともに3 Å以下の変位で比較すると、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ では電荷移動：電荷再結合= 10:1程度だが、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Cl}_{24}$ では100:1、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Br}_{24}$ では1000:1である。 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Cl}_{24}$ と $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Br}_{24}$ では、HOMO近傍の表面準位が不働態化されたため、電荷再結合の割合が大幅に減少した。また、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Cl}_{24}$ と $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Br}_{24}$ とでは、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Br}_{24}$ の方がより電子移動の反応速度が大きく、電荷再結合の割合が小さい。

$\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ 及びその配位構造における電子カップリング及び電子移動反応速度の値をそれぞれ図16、18に示す。LUMO-LUMOカップリングは $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Br}_{56}$ 、 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Cl}_{56}$ 、 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ の順に高くなっている。LUMOを形成する軌道はいずれのモデルも鉛のp軌道が中心であり、パッシベーションモデルでは軌道の広がりが見られたためにカップリングの値も高くなっている。こうした傾向からPbS量子ドットにおいて臭素を配位子としてパッシベーションを行うことで太陽電池の効率の向上につながることが示唆された。

一方HOMO-LUMOカップリングは $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Cl}_{56}$ 、 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ 、 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Br}_{56}$ の順に高い値をとっている。HOMOの軌道において、 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ のモデルは硫黄のp軌道と鉛のs軌道で形成されていたものが、パッシベーションモデルでは硫黄のp軌道とハロゲンのp軌道で形成されている。よってHOMO-LUMOのカップリングでは鉛由来の軌道の重なりがなくなることによって図の通りのふるまいを見せること

がわかる。 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Cl}_{56}$ モデルでは LUMO が広がっていることを考慮すると、配位なしのモデルと近い値をとっていることから、パッシベーションが十分に働いていることが確認できる。

電子移動速度は $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ と同様に電荷移動、電荷再結合ともに変位の増大に伴って値が単調減少している。電荷移動においては $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Br}_{56}$ 、 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ 、 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Cl}_{56}$ の順に高いが、 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ モデルと $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Cl}_{56}$ モデルでは比較的近い値をとっている。電荷再結合では $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ 、 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Cl}_{56}$ 、 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Br}_{56}$ の順に高くなっており、パッシベーションモデルは配位子無しのものに比べて十分に小さい値をとっている。電荷移動との割合で見た際も $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ のモデルは 1/10 程度であるが、パッシベーションモデルは 1/100 よりも低くなっている。この結果からサイズの大きい量子ドットモデルにおいても $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ と同様にハロゲンパッシベーションによる電荷再結合の抑制を確認することができた。特に $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Br}_{56}$ モデルにおいて電荷移動は高い値をとったうえで電荷再結合が最も低く抑制され、より有利な配位子であることが示され、この点においてもサイズの依存性はないことが確認できた。

2.6 まとめ

本研究では、PbS 量子ドットのハロゲンパッシベーションのモデルとして、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Cl}_{24}$ 、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Br}_{24}$ 、 $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{I}_{24}$ 、 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Cl}_{56}$ 、 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Br}_{56}$ を作製し、それぞれの光励起特性を再現することに成功した。これらのモデルはパッシベーションしていない構造と比較すると HOMO 近傍の軌道エネルギーが安定化し、さらにスペクトル全体が青方シフトするとともに、PbS の吸収スペクトルに見られる不純物準位に由来するピークの消失が計算によって確認された。この振る舞いは量子ドットの表面準位が取り除かれたことによるものであり、パッシベーションが本モデルで正常に作用したことを示している。

また、量子ドット太陽電池の光励起後の光励起後の電荷移動効率をマーカス理論に基づいて電子移動速度を計算することで検証した。パッシベーションを施していない配位子無しのモデルでは LUMO-LUMO 間の電荷移動に対する HOMO-LUMO 間の電荷再結合の割合が大きく、再結合による太陽電池の効率の損失が大きいことが確認できた。加えてハロゲンパッシベーションモデルにおいては配位子無しのモデルと比べ、電荷移動の値は配位子無しのモデルより一定の減少は見られるものの電荷移動に対する電荷再結合が 1/100 程度であり、再結合による効率の損失が大幅に抑制されていることが確認できた。X 軸方向と y 軸方向の変位について、X 軸については電子移動が単調に減少するため、Y 軸については電荷再結合が特異な振る舞いをするため、両方向ともに変位を最小限に留めた状態の薄膜を生成することが効率の改善に繋がることが考えられる。塩素と臭素の配位子としてのはたらきは概ね類似しているが、塩素と臭素を比較すると、臭素配位子の方が電荷移動速度の値が大きく、なおかつ電荷再結合は抑制されているため、PbS 量子ドットにおけるハロゲン配位子は臭素を利用することが好ましいと考えられる。

第 3 章 無機ペロブスカイト量子ドット

3.1 背景

量子ドットが様々な分野への応用が期待されているなか、近年では PbS、CdSe のような半導体ではなく ABX_3 型のペロブスカイト量子ドット (PQD) が発見され注目を浴びている。主な組成は $A=MA$ (メチルアンモニウム)、 FA (ホルムアミジニウム)、 Cs 、 $B=Pb$ 、 $X=Cl, Br, I$ である。元来バルク型のペロブスカイトは太陽電池を始めとした多方面で研究が盛んに行われており、それを粒径 10 nm ほどとなる量子ドットサイズにしたものがペロブスカイト量子ドットである。ペロブスカイトの良好な光学特性に加えて量子ドットのサイズ依存性も備え、太陽電池として 13.43 % の光電変換効率を記録する[25]など有望な材料である。特に 1 章で述べたような利点から発光材料としての応用が期待されている。

本研究では $CsPbX_3$ 無機ペロブスカイト量子ドットの発光特性に注目し、量子ドットモデルを作製し、その組成及び発光波長の検討を行った。加えて各組成での発光材料としての性能について議論した。

3.2 計算方法

ペロブスカイト量子ドットモデルのモデル作製にあたって、バルクにおけるペロブスカイトは立方晶と斜方晶の2種の結晶構造が考えられるが、先行研究で議論された構造の安定性から立方晶型をとるものとした。構造はバルクの CsPbI_3 の結晶構造から電氣的に中性となるような構造を複数種類抜き出した。これらの構造において最も構造が安定かつペロブスカイト構造を保持したものを本研究でペロブスカイト量子ドットモデルとして用いた。

作製した CsPbI_3 量子ドットモデルについて、初めにヨウ素部分を塩素、臭素のハロゲンに置換し、3種類のハロゲンのモデルにおける吸収並びに発光波長を比較、検討した。次に CsPbI_3 モデルの金属カチオンである鉛を亜鉛とスズにそれぞれ置換した代替ペロブスカイト量子ドットモデルを作製した。その構造を用いて安定性及び吸収、発光ピークの変化を検証した。また、ペロブスカイト量子ドットにおけるパッシベーションとして、酢酸イオンを配位させたモデルを作製し、その構造安定性について検討した。このパッシベーションにおいて CsPbI_3 モデルのヨウ素原子を取り除き、鉛原子に酢酸イオンの酸素原子が配位するように配置し、配位数を6配位、12配位としたものを作製した。構造最適化並びに励起状態の計算は全て Gaussian16 を用いて行った。交換相関汎関数は B3LYP、基底関数は構造最適化には LanL2DZ、励起状態計算には Def2SVP[26]を用いた。

上記で作製されたペロブスカイト量子ドットモデルについて2章と同様の方法により HOMO-HOMO 及び LUMO-LUMO の電子カップリングの値を計算し、これによって発光材料としての評価を行った。

3.3 CsPbI₃ ペロブスカイト量子ドットモデル

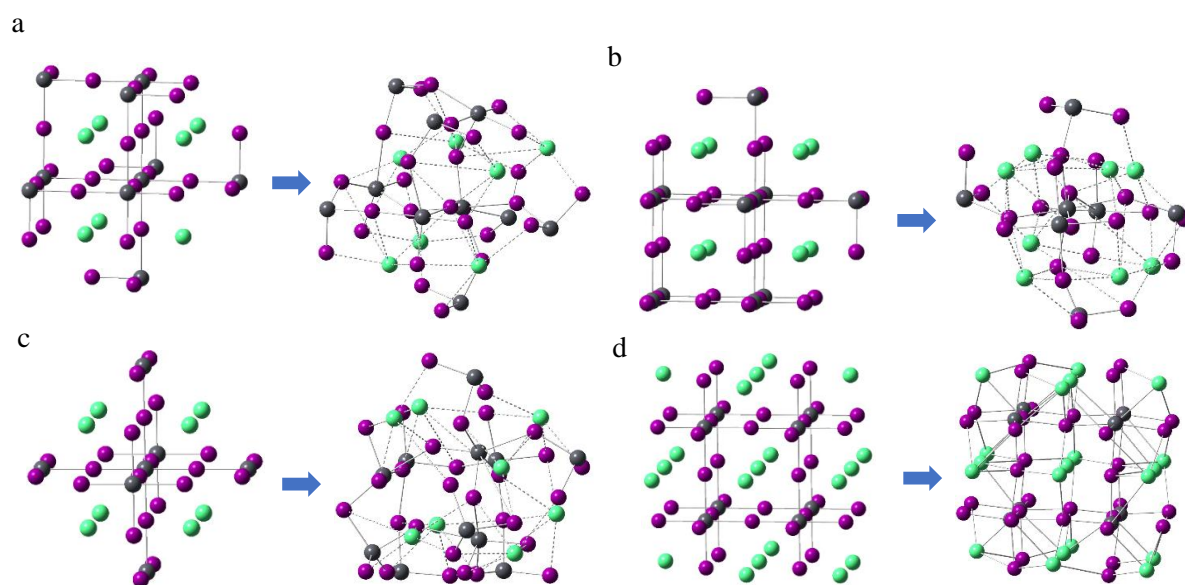


図 19 CsPbI₃ ペロブスカイト量子ドットの電荷中性モデルとその構造最適化構造。淡緑色、紫色、黒色の球はそれぞれセシウム、ヨウ素、鉛を示す。a) Cs₇Pb₁₀I₂₇ 量子ドットモデル b) Cs₈Pb₇I₁₁ 量子ドットモデル c) Cs₈Pb₁₁I₃₀ 量子ドットモデル d) Cs₂₀Pb₈I₃₆ 量子ドットモデル

表 7 各ペロブスカイト量子ドットモデルの全体と 1 原子当たりの生成エネルギー

	生成エネルギー /eV	1 原子あたり/eV
Cs₈Pb₈I₂₄	-85.74	-2.14
Cs₇Pb₁₀I₂₇	-94.31	-2.14
Cs₈Pb₇I₁₁	-105.24	-2.15
Cs₈Pb₁₁I₃₀	-79.30	-2.14
Cs₂₀Pb₈I₃₆	-144.39	-2.26

構築したモデルは全て電氣的に中性となるようなモデルとなっている。 $\text{Cs}_7\text{Pb}_{10}\text{I}_{27}$ モデルは鉛及びヨウ素原子が表面にあり、 C_{3v} の対称性を持つ。 $\text{Cs}_8\text{Pb}_7\text{I}_{11}$ は鉛及びセシウム原子が表面にあり、この中で最も高い D_{4h} の対称性を持つ。 $\text{Cs}_8\text{Pb}_{11}\text{I}_{30}$ は鉛及びヨウ素原子が表面にあり、 C_{3v} の対称性を持つ。 $\text{Cs}_{20}\text{Pb}_8\text{I}_{36}$ はヨウ素及びセシウム原子が表面にあり、 C_{3v} の対称性を持つ。これらについて構造最適化を行った結果が図 19 である。

示した図の通り構築した4つのモデルのうち $\text{Cs}_{20}\text{Pb}_8\text{I}_{36}$ のみペロブスカイト構造を維持したまま安定な構造へと収束した。また生成エネルギーを比較しても同様にペロブスカイト構造を維持することができた $\text{Cs}_{20}\text{Pb}_8\text{I}_{36}$ の構造が各原子間に結合が形成され最も安定していることが確認できる。

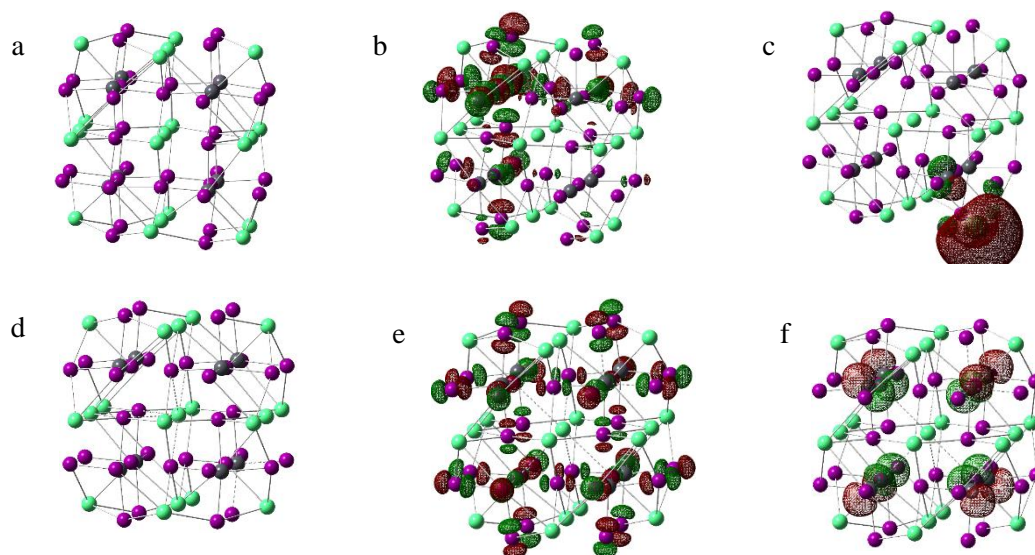


図 20 a) $\text{Cs}_{20}\text{Pb}_8\text{I}_{36}$ モデル b) $\text{Cs}_{20}\text{Pb}_8\text{I}_{36}$ モデル HOMO c) $\text{Cs}_{20}\text{Pb}_8\text{I}_{36}$ モデル LUMO d) $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{I}_{36}^-$ モデル e) $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{I}_{36}^-$ モデル HOMO f) $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{I}_{36}^-$ モデル LUMO

HOMO は鉛の s 軌道とヨウ素の p 軌道が中心となり、固体のペロブスカイトの特徴と同様に反結合的な軌道を形成している(図 20b)。この構造が C_{3v} であるために HOMO には軌道の偏りが見受けられる。一方 LUMO は鉛の p 軌道とセシウムの s 軌道を中心としているが、HOMO と違い単一のセシウム原子が過大に寄与している(図 20c)。このような単一の原子による軌道の形成が実際の量子ドットに同様に現れるとは考えられず、このセシウムが不純物として働いていると考えられる。よって $CS_{20}Pb_8I_{36}$ のモデルから LUMO を形成するセシウム原子を取り除いた $CS_{19}Pb_8I_{36}^-$ モデルを構築した。 $CS_{19}Pb_8I_{36}^-$ モデルは $CS_{20}Pb_8I_{36}$ モデルと同様にヨウ素及びセシウム原子が豊富な表面で、対称性はより高い O_h となっている。この構造では電氣的に中性ではなく 1 価のアニオンとなっているが、量子ドットがデバイス内での電子移動によって負の電荷を持つことは十分考えられるためアニオンのままモデルとして計算を行った。

構造最適化後においても $CS_{19}Pb_8I_{36}^-$ モデルはペロブスカイト構造を維持し、対称性も O_h を保持した状態だった。また分子軌道について、HOMO は鉛の s 軌道とヨウ素の p 軌道が中心で反結合的な軌道となり、懸念であった分子軌道の偏りが無くなった(図 20e)。LUMO は鉛の p 軌道が中心となる対称的な軌道を形成し、セシウム原子の寄与は確認されなかった(図 20f)。以上の結果より $CS_{19}Pb_8I_{36}^-$ はペロブスカイト量子ドットの電子状態をよく再現したモデルであることが確認できる。本研究ではこの $CS_{19}Pb_8I_{36}^-$ モデルを基としてペロブスカイト量子ドットの発光特性に関する検討を行う。

3.4 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{X}_{36}^-$ ペロブスカイト量子ドットモデル

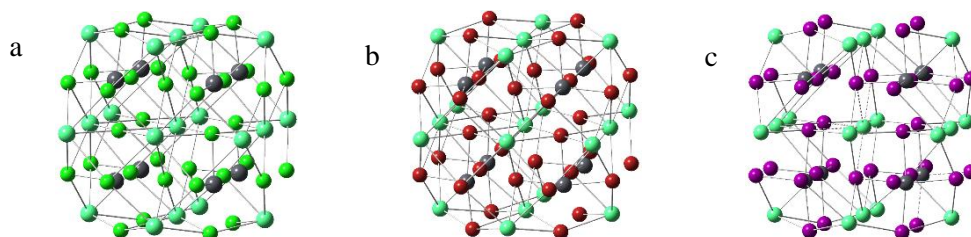


図 21 $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ である $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{X}_{36}^-$ ペロブスカイト量子ドットモデルの構造図。黄緑色、赤色の球はそれぞれ塩素、臭素を表す。 a) $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{Cl}_{36}^-$ 量子ドットモデル b) $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{Br}_{36}^-$ 量子ドットモデル c) $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{I}_{36}^-$ 量子ドットモデル

表 8 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{X}_{36}^-$ ペロブスカイト量子ドットモデルの $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ における粒径と対称性

	I	Br	Cl
粒径 /nm	1.66	1.56	1.48
対称性	O_h	C_{4h}	C_4

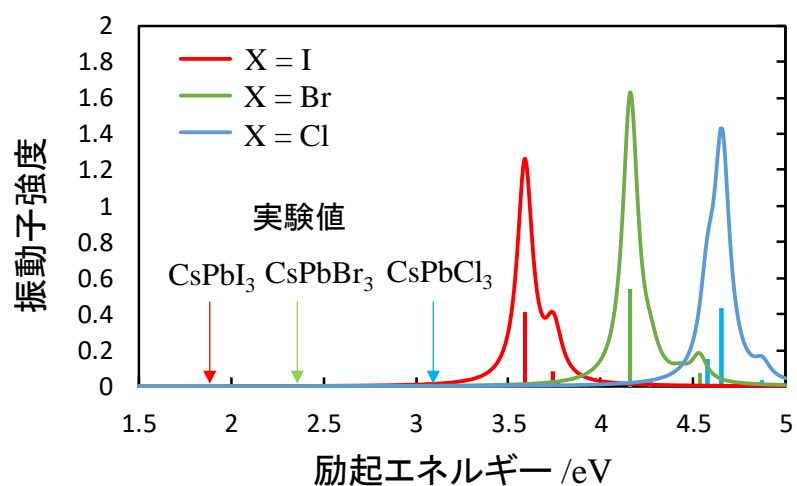


図 22 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{X}_{36}$ 量子ドットモデルの $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ における励起スペクトル

青線が $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{Cl}_{36}$ -モデル、緑線が $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{Br}_{36}$ -モデル、赤線が $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{I}_{36}$ -モデルを表す。

表 9 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{X}_{36}$ 量子ドットモデルの $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ における最低励起のピーク

ハロゲン	計算値 /eV	実験値 /eV	誤差 /eV
I	3.59	1.87	1.72
Br	4.16	2.46	1.70
Cl	4.65	3.11	1.54

表 10 Cs₁₉Pb₈I₃₆ 量子ドットモデルの主要な励起準位とその電子配置

励起準位	励起エネルギー /eV	振動子強度	主要な電子配置			
5	3.5907	0.4112	H-5 ->	L	9.56	%
			H-3 ->	L+3	11.91	%
			H-2 ->	L+2	11.91	%
			H ->	L+5	10.01	%
6	3.5907	0.4108	H-8 ->	L+2	1.11	%
			H-4 ->	L	9.56	%
			H-2 ->	L+1	11.91	%
			H-1 ->	L+3	11.91	%
			H ->	L+6	10.01	%
7	3.5907	0.4108	H-5 ->	L	9.56	%
			H-3 ->	L+1	11.91	%
			H-1 ->	L+2	11.91	%
			H ->	L+4	10.01	%

表 11 Cs₁₉Pb₈Br₃₆ 量子ドットモデルの主要な励起準位とその電子配置

励起準位	励起エネルギー /eV	振動子強度	主要な電子配置			
5	4.1608	0.5356	H-6 ->	L	1.15	%
			H-3 ->	L+1	2.62	%
			H-3 ->	L+3	3.96	%
			H-2 ->	L+2	4.69	%
			H-1 ->	L+2	1.96	%
			H ->	L+4	31.36	%
6	4.1608	0.5356	H-6 ->	L	1.00	%
			H-5 ->	L	1.17	%
			H-3 ->	L+2	4.26	%
			H-2 ->	L+1	1.93	%
			H-2 ->	L+3	4.78	%
			H-1 ->	L+3	2.30	%
			H ->	L+5	31.43	%
7	4.1610	0.5360	H-4 ->	L	2.18	%
			H-3 ->	L+2	2.30	%
			H-2 ->	L+3	2.00	%
			H-1 ->	L+1	8.87	%
			H ->	L+6	31.30	%

表 12 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{Cl}_{36}$ 量子ドットモデルの主要な励起準位とその電子配置

励起準位	励起エネルギー /eV	振動子強度	主要な電子配置			
5	4.5788	0.1520	H-4	->	L	3.85 %
			H-3	->	L +1	2.96 %
			H-3	->	L +2	1.62 %
			H-2	->	L +2	1.59 %
			H-1	->	L +3	11.98 %
			H	->	L +4	20.39 %
			H	->	L +17	3.35 %
			H-5	->	L	3.24 %
6	4.5789	0.1487	H-3	->	L+2	5.12 %
			H-2	->	L	1.04 %
			H-2	->	L+1	7.42 %
			H-2	->	L+3	2.22 %
			H-1	->	L+2	2.57 %
			H	->	L+5	19.12 %
			H	->	L+15	2.77 %
			H-6	->	L	2.96 %
7	4.5790	0.1487	H-3	->	L+1	4.71 %
			H-3	->	L+3	3.73 %
			H-2	->	L+2	6.75 %
			H-1	->	L+1	2.03 %
			H	->	L+6	19.04 %
			H	->	L+16	2.55 %

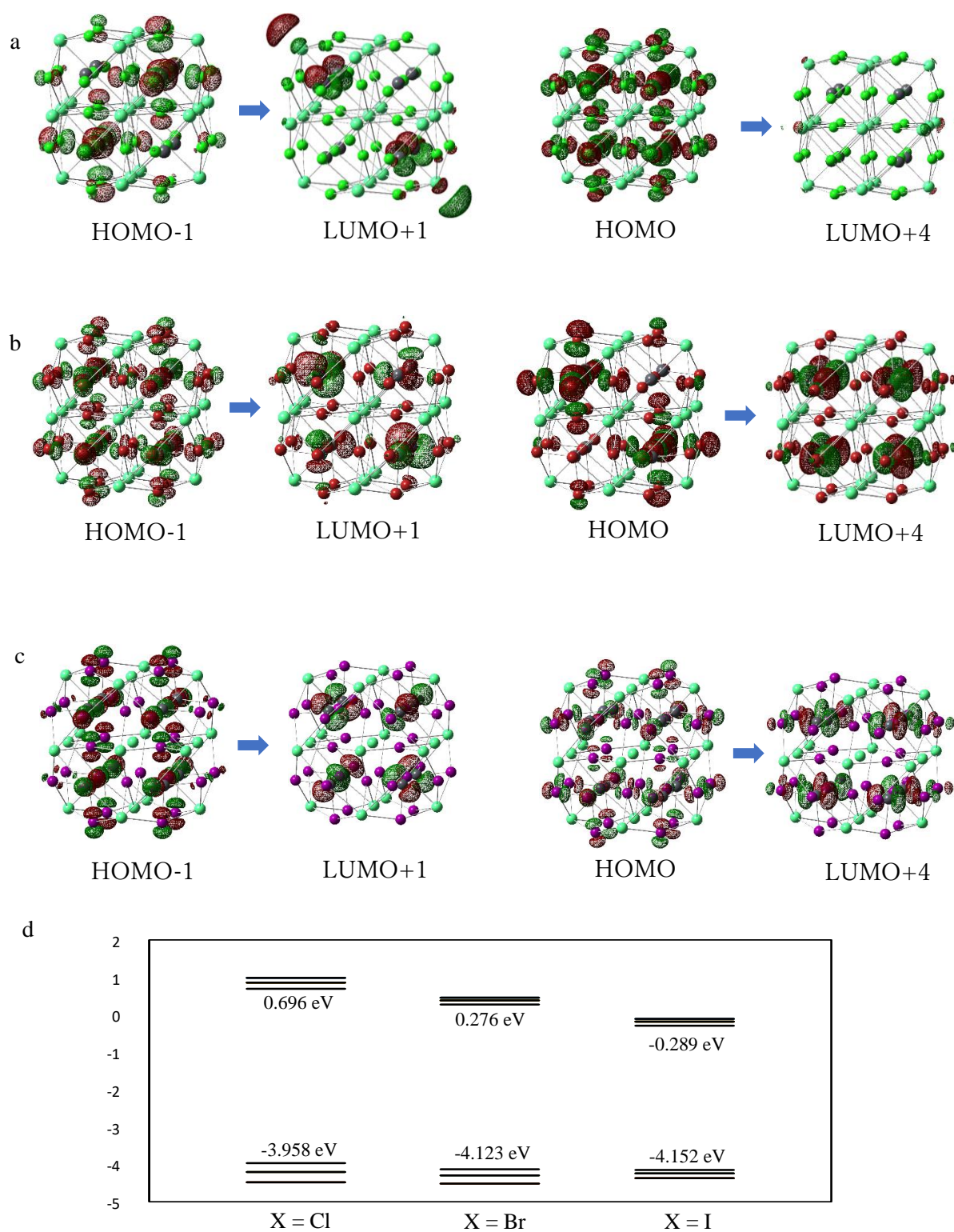


図 23 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{X}_{36}$ 量子ドットモデルの励起における主要な遷移を形成する分子軌道図 a)

$\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{Cl}_{36}$ における軌道遷移 b) $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{Br}_{36}$ における軌道遷移 c) $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{I}_{36}$ における軌道遷移

d) 各モデルの軌道エネルギー図

図 22 より塩素、臭素に置換した構造のいずれもペロブスカイト構造を維持した安定な構造をとっている。表 9 よりハロゲンごとに粒径は $I > Cl > Br$ の順に大きくなっている。これは鉛とハロゲンの結合距離に依存して量子ドットが形成されているためである。

各ハロゲンの吸収スペクトルは、低エネルギーの範囲に最大のピークが現れており各ピークはヨウ素、臭素、塩素の順に長波長側にシフトしている。こうした傾向は実験値によるものと一致している。計算値は実験値と比較して一様に 1.5 eV 程度吸収エネルギーを課題評価していることがわかる。これは本研究における量子ドットの粒径が実験系における量子ドットよりも小さいことによる量子ドットの HOMO-LUMO ギャップのサイズ依存効果のためであると考えられる。

全てのハロゲンにおいて、表 10、11、12 より占有軌道の HOMO-1、HOMO-2、HOMO-3 が三重に縮退し、非占有軌道の LUMO+1、LUMO+2、LUMO+3 と LUMO+4、LUMO+5、LUMO+6 の 2 種類が 3 重に縮退していることが共通している。各モデルのスペクトルに現れる最大のピークは HOMO-1、2、3 から LUMO+1、2、3 及び HOMO から LUMO+4、5、6 への遷移が主であった。この 2 種類の軌道における遷移が最大のピークを主に形成している。このうち占有軌道はハロゲンの p 軌道と鉛の s 軌道が反結合的に形成されていることが全てのハロゲンのモデルで共通している。一方非占有軌道について臭素とヨウ素モデルはハロゲンの s 軌道性の強い p 軌道と鉛の p 軌道で形成されており、そのうち LUMO+1 及びその縮退した軌道についてはハロゲンの寄与が小さくなっている。塩素モデルは概ね他のハロゲンモデルと同様の軌道であるが、LUMO+4 及びその縮退した軌道がセシウムの s 軌道により形成されている。

図 23d の軌道エネルギーから、占有軌道のエネルギーがハロゲンの組成ごとに大きな変化が見られないのに対して、非占有軌道は比較的大きく変化していることがわかる。これは各軌道の振舞いより非占有軌道を形成するハロゲンの p 軌道が軌道エネルギーを上昇させることにあると見られ、これが吸収エネルギーのハロゲンごとの変化の原因であると考えられる。

表 13 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{X}_{36}$ 量子ドットモデルの発光及び吸収ピーク

ハロゲン	吸収		発光	
	eV	nm	eV	nm
Cl	4.65	267	3.46	358
Br	4.16	298	3.96	313
I	3.59	345	3.41	363

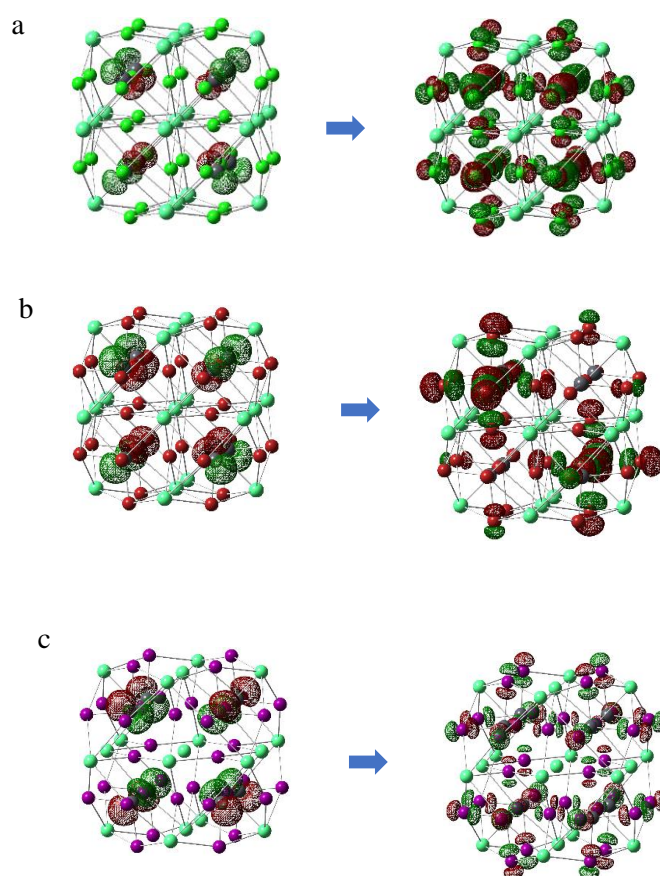


図 24 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{X}_{36}$ 量子ドットモデルの発光における LUMO → HOMO への遷移図 a) $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{Cl}_{36}$

モデルでの軌道遷移 b) $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{Br}_{36}$ モデルでの軌道遷移 c) $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{I}_{36}$ モデルでの軌道遷移

表 13 にハロゲンごとの発光エネルギーを示す。得られた発光エネルギーは Cl、Br、I の順に小さくなっている。この傾向は実験値におけるものと同様であり、量子ドットのモデル計算によって実験の傾向を定性的に再現することができた。定量的には、ストークスシフトの計算値は大幅に過大評価している。要因としては量子ドットモデルの粒径が小さいことから実験系に比べて構造緩和を過大評価してしまったためであると考えられる。 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{X}_{36}$ モデルにおいては最安定であった O_h 構造から、鉛-ハロゲン間の結合が主軸方向に延びることで C_{4h} 構造になるような構造緩和が起きる。これにより上記のストークスシフトが生じている。

3.5 亜鉛置換 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_{8-x}\text{Zn}_x\text{I}_{36}$ 代替ペロブスカイト量子ドットモデル

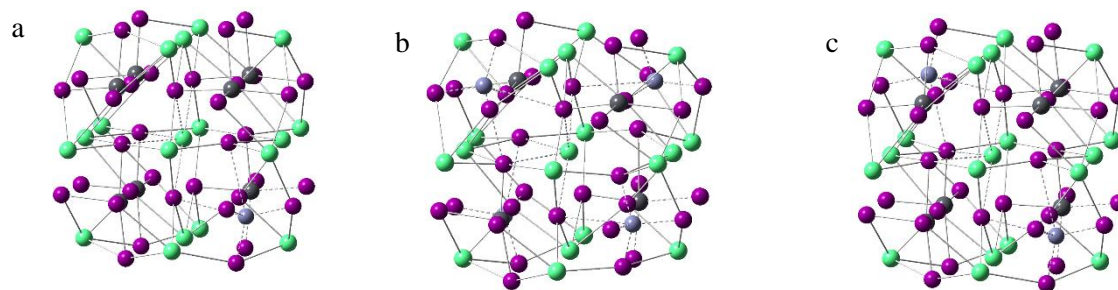


図 25 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_{8-x}\text{Zn}_x\text{I}_{36}$ ペロブスカイト量子ドットモデル ($x = 1, 2, 4$) の構造。灰青色の球は亜鉛原子を表す。a) $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_7\text{ZnI}_{36}$ モデル b) $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_6\text{Zn}_2\text{I}_{36}$ モデル c) $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_4\text{Zn}_4\text{I}_{36}$ モデル

表 14 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_{8-x}\text{Zn}_x\text{I}_{36}$ 量子ドットモデルの生成エネルギー及び対称性

組成	生成エネルギー /eV	対称性
Zn0	289.6	O_h
Zn1	294.1	C_1
Zn2	298.7	C_1
Zn4	308.1	C_1

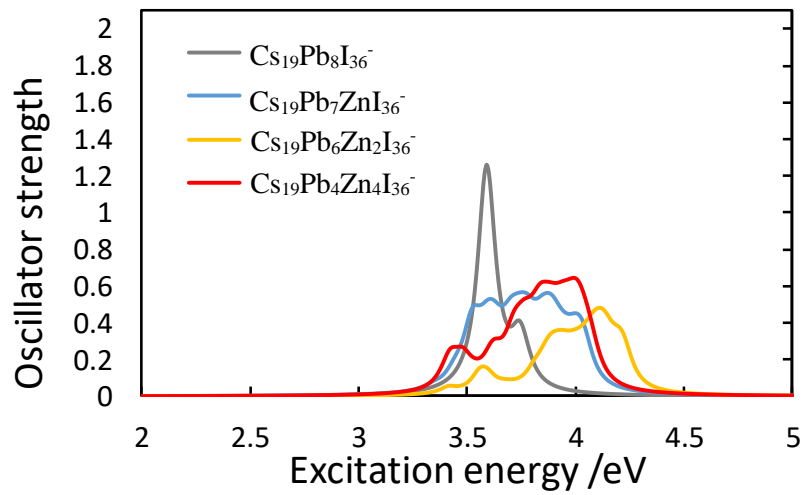


図 26 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_{8-x}\text{Zn}_x\text{I}_{36}$ ペロブスカイト量子ドットモデルの $x = 0, 1, 2, 4$ における励起スペクトル図。
 灰線が置換元の構造、青線が $x=1$ の構造、黄線が $x=2$ の構造、赤線が $x=4$ の構造のスペクトルを表す。

表 15 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_{8-x}\text{Zn}_x\text{I}_{36}$ 量子ドットモデルの $x = 0, 1, 2, 4$ における励起のピーク

構造	ピーク /eV
$\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{I}_{36}$	3.59
$\text{Cs}_{19}\text{Pb}_7\text{ZnI}_{36}$	3.54
$\text{Cs}_{19}\text{Pb}_6\text{Zn}_2\text{I}_{36}$	3.43
$\text{Cs}_{19}\text{Pb}_4\text{Zn}_4\text{I}_{36}$	3.57

次に金属カチオンである鉛を他の金属に置換した $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_{8-x}\text{M}_x\text{I}_{36}^-$ の構造についてモデルを作製した。亜鉛置換をした $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_{8-x}\text{Zn}_x\text{I}_{36}^-$ の構造の検討を行うと、図 25 のように亜鉛の置換する数を増やすごとに構造の対称性が低下しており、 $x=3, 4-8$ となるモデルについては安定構造がペロブスカイト構造を維持できていないものとなった。亜鉛と鉛の電子状態の差異によって鉛-ハロゲン間の結合長がペロブスカイト構造との不和を生じさせていることが確認できる。構造が安定した $x=1, 2, 4$ のモデルについても、亜鉛-ハロゲンの結合が伸びている状態で亜鉛原子を中心に構造の歪みが起きている。

吸収スペクトルにおいて亜鉛置換構造は置換元である $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{I}_{36}^-$ 量子ドットモデルのような単一の鋭利なピークは現れなかった。スペクトルにおける最も低エネルギー側に現れたピークが HOMO から LUMO への遷移である。HOMO はヨウ素の p 軌道と鉛の s 軌道が主となって形成されており、置換された亜鉛原子の軌道の寄与は見られなかった。そのためペロブスカイトの特徴である反結合的な占有軌道が部分的に現れなくなり、構造の不安定化の原因となっていることが考えられる。また LUMO はヨウ素の p 軌道と鉛の p 軌道及び亜鉛の s 軌道により形成されている。置換元のモデルの LUMO とは違いハロゲンの寄与が強く、相対的に金属カチオンが弱まっており、加えて亜鉛が s 軌道であるために対称性の低下が見られる。このように HOMO を構成していた鉛に対して、亜鉛は構造変化によって各軌道への寄与が変化している。これによってピークの強度が弱まりかつ他の軌道からの遷移の比率が高まり、結果として単一の強いピークが現れなくなったと考えられる。また吸収端のピークについては置換無しのモデルと比べてほとんどシフトが起きていない。以上から高比率の亜鉛置換は量子ドットを不安定化させ、低比率においても量子ドットとしての利点が損なわれるという傾向が確認できた。

3.6 錫置換 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_{8-x}\text{Sn}_x\text{I}_{36}$ 代替ペロブスカイト量子ドットモデル

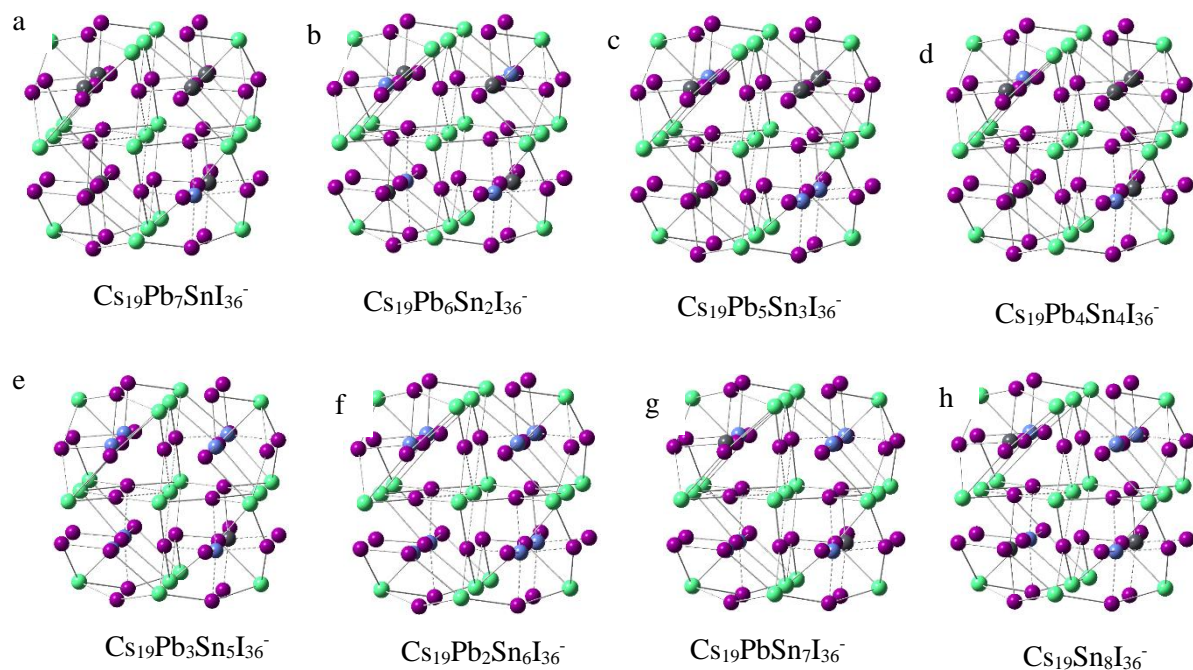


図 27 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_{8-x}\text{Sn}_x\text{I}_{36}$ ペロブスカイト量子ドットモデルの $x = 1-8$ における構造。青色の球は錫を表す。a) $x=1$ 量子ドットモデル b) $x=2$ 量子ドットモデル c) $x=3$ 量子ドットモデル d) $x=4$ 量子ドットモデル e) $x=5$ 量子ドットモデル f) $x=6$ 量子ドットモデル g) $x=7$ 量子ドットモデル h) $x=8$ 量子ドットモデル

表 16 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_{8-x}\text{Sn}_x\text{I}_{36}$ 量子ドットモデルの生成エネルギー及び対称性

	生成エネルギー /eV	対称性
Sn0	289.6	O_h
Sn1	290.1	C_{3v}
Sn2	290.6	D_{3d}
Sn3	291.2	C_1
Sn4	291.7	T_d
Sn5	292.3	C_1
Sn6	292.8	D_{3d}
Sn7	293.3	C_{3v}
Sn8	293.9	O_h

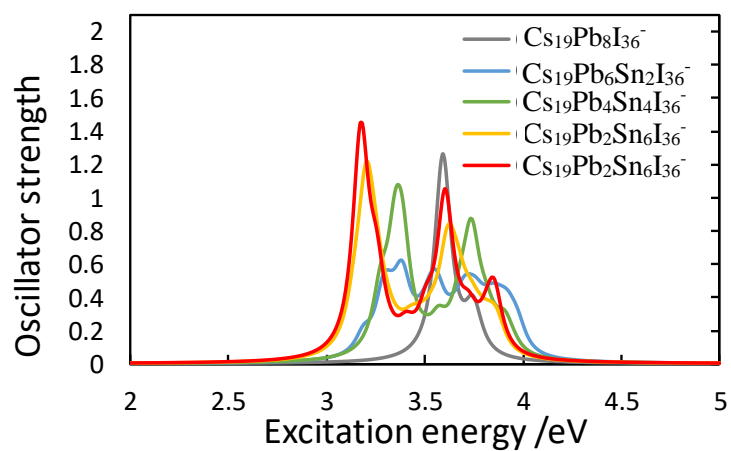


図 28 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_{8-x}\text{Sn}_x\text{I}_{36}$ ペロブスカイト量子ドットモデルの $x = 0, 2, 4, 6, 8$ における励起スペクトル図。灰線が置換元の構造、青線が $x=2$ の構造、緑線が $x=4$ の構造、黄線が $x=6$ の構造、赤線が $x=8$ の構造のスペクトルを表す。

表 17 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_{8-x}\text{Sn}_x\text{I}_{36}$ 量子ドットモデルの $x = 0, 2, 4, 6, 8$ における励起のピーク

組成	最低エネルギー /eV
$\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{I}_{36}$	3.59
$\text{Cs}_{19}\text{Pb}_6\text{Sn}_2\text{I}_{36}$	3.28
$\text{Cs}_{19}\text{Pb}_4\text{Sn}_4\text{I}_{36}$	3.37
$\text{Cs}_{19}\text{Pb}_2\text{Sn}_6\text{I}_{36}$	3.23
$\text{Cs}_{19}\text{Sn}_8\text{I}_{36}$	3.18

表 18 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_4\text{Sn}_4\text{I}_{36}$ モデルの主要な励起準位とその電子配置

励起準位	励起エネルギー /eV	振動子強度	主要な電子配置				
2	3.27	0.105	H-3	->	L	23	%
			H	->	L+1	12	%
3	3.27	0.106	H-2	->	L	15	%
			H-1	->	L	14	%
			H	->	L+3	12	%
4	3.27	0.106	H-4	->	L	5	%
			H-2	->	L	12	%
			H-1	->	L	12	%
			H	->	L+2	12	%
74	3.73	0.163	H-3	->	L+10	2	%
			H-2	->	L+7	4	%
			H-2	->	L+8	3	%
			H-2	->	L+9	2	%
			H-1	->	L+7	5	%
			H-1	->	L+8	2	%
			H-1	->	L+9	2	%
			H-1	->	L+10	2	%
75	3.73	0.162	H-3	->	L+7	9	%
			H-3	->	L+10	2	%
			H-2	->	L+8	3	%
			H-2	->	L+9	4	%
			H-2	->	L+11	2	%
			H-1	->	L+8	1	%
			H-1	->	L+9	2	%
			H-1	->	L+9	2	%
76	3.73	0.162	H-3	->	L+8	5	%
			H-3	->	L+9	5	%
			H-2	->	L+8	1	%
			H-2	->	L+9	2	%
			H-1	->	L+8	3	%
			H-1	->	L+9	3	%
			H-1	->	L+11	2	%

表 19 $\text{Cs}_{19}\text{Sn}_8\text{I}_{36}$ モデルの主要な励起準位とその電子配置

励起準位	励起エネルギー /eV	振動子強度	主要な電子配置			
5	3.17	0.440	H ->	L+4	40	%
6	3.17	0.441	H ->	L+5	40	%
7	3.17	0.442	H ->	L+6	40	%
77	3.60	0.303	H-3 ->	L+7	1	%
			H-3 ->	L+8	3	%
			H-3 ->	L+9	4	%
			H-2 ->	L+8	2	%
			H-2 ->	L+9	3	%
			H-1 ->	L+7	11	%
			H-1 ->	L+8	1	%
			H-1 ->	L+9	1	%
78	3.60	0.303	H-3 ->	L+7	5	%
			H-3 ->	L+8	4	%
			H-3 ->	L+9	2	%
			H-2 ->	L+7	7	%
			H-2 ->	L+8	2	%
			H-2 ->	L+9	2	%
			H-1 ->	L+8	2	%
			H-1 ->	L+9	1	%
79	3.60	0.303	H-3 ->	L+9	6	%
			H-2 ->	L+8	7	%
			H-2 ->	L+9	2	%
			H-1 ->	L+8	6	%
			H-1 ->	L+9	4	%

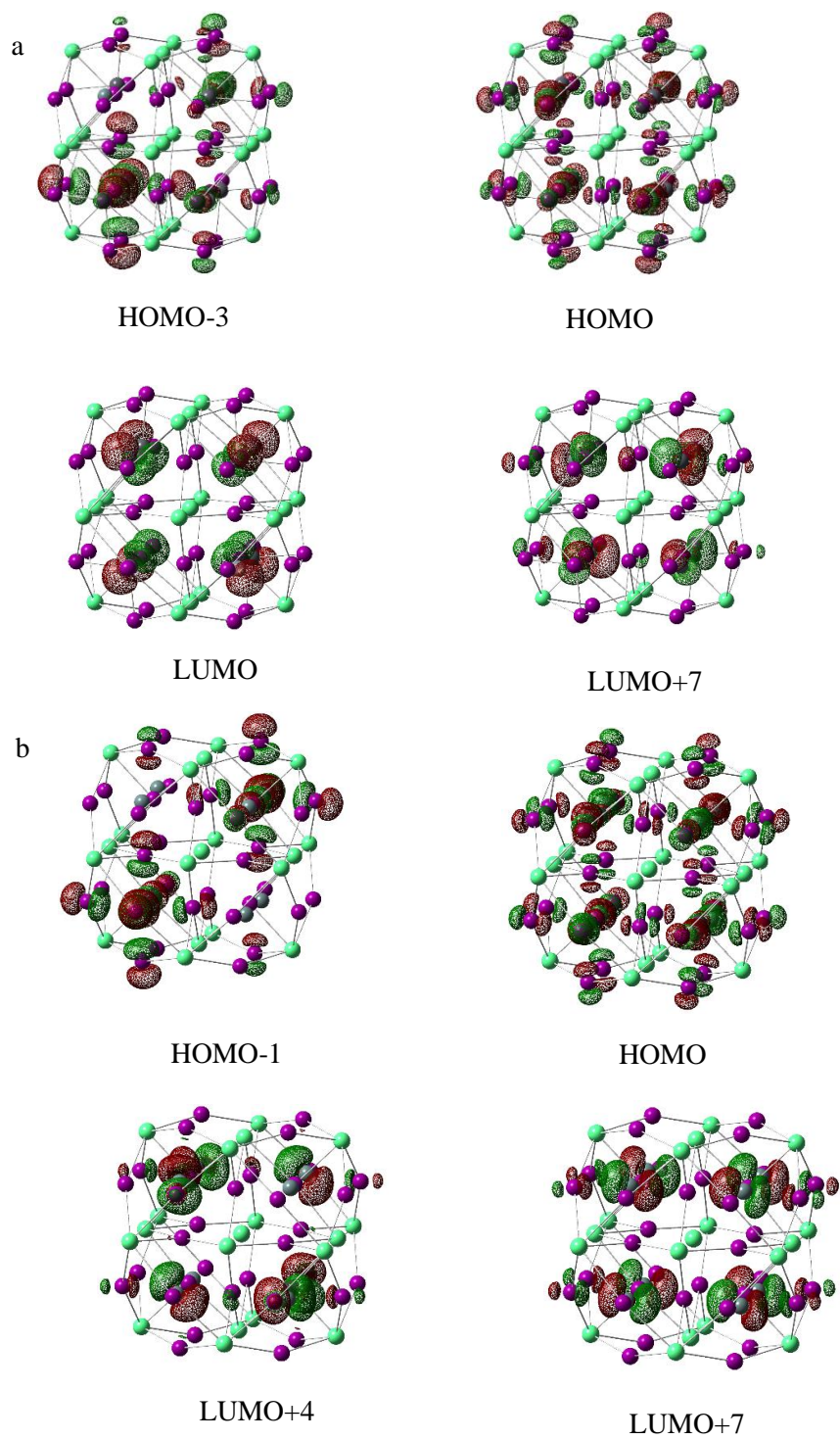


図 29 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_{8-x}\text{Sn}_x\text{I}_{36}^-$ 量子ドットモデルの $x = 4, 8$ における励起準位を形成する主な軌道 a)

$\text{Cs}_{19}\text{Pb}_4\text{Sn}_4\text{I}_{36}^-$ HOMO-3 b) $x=4$ モデルの分子軌道図 b) $x=8$ モデルの分子軌道図

鉛を錫に置換した構造は同族原子での置換であるため図 27 のように構造もよく似通ったものが得られた。亜鉛置換モデルとは異なり、錫の置換数による構造の差異は見受けられなかった。対称性の高い構造も多く、特に $\text{Cs}_{19}\text{Sn}_8\text{I}_{36}^-$ の構造は置換無しモデルと同様の O_h の対称性を持っている(表 16)。

錫置換構造における吸収スペクトルは錫の比率が小さい $x=1-3$ のときではピークにばらつきがあり、1つの大きなピークとしては現れない(図 28)。一方で錫と鉛が同率または錫が高比率の場合、3-3.5 eV の範囲にピークが現れ、錫の比率が高くなるにつれて長波長側にシフトしている。ピークを構成する分子軌道に注目すると、HOMO において鉛の寄与が錫に置き換わることで軌道エネルギーが安定化され、HOMO-LUMO ギャップが広がるために生じている。HOMO への錫の寄与はハロゲンよりも小さいため、スペクトルのシフトはハロゲンに比べて小さいものとなっている。具体的に $x=4$ と $x=8$ のモデルを例にすると、まず $x=4$ のモデルでは縮退した HOMO-1、HOMO-2、HOMO-3 から LUMO への遷移と、HOMO から縮退した LUMO+1、LUMO+2、LUMO+3 への遷移から構成されている。HOMO 及び LUMO は置換元のモデルにおける HOMO の鉛の s 軌道や LUMO の鉛の p 軌道から形成されていたものが錫の同様の軌道へと置換されている。LUMO+1 についてもヨウ素の p 軌道と鉛及び錫の p 軌道からなり、置換元のモデルと似た軌道となっている。これに対して H-1 の軌道についてはハロゲンの p 軌道と鉛及び錫の s 軌道により形成されているが、鉛と錫の p 軌道は同等ではなく錫に偏った軌道となっている。一方 $x=8$ のモデルでは HOMO から L+4、L+5、LUMO+6 が縮退した非占有軌道への遷移が主となっている。LUMO+4 についてはハロゲンの s 性の高い p 軌道と鉛及び錫の p 軌道で形成されるが、鉛原子が無いことで対称性が高くなっている。以上のような軌道の構成から、錫の置換数が増加するにつれて励起への錫の影響が増し、シフトが起きていることが確認できる。安定な構造や鋭い吸収ピークが現れたことから錫はペロブスカイト量子ドットにおける鉛の代替材料として有望であること推測される。

3.7 Cs₁₉Pb₈X₃₆ 酢酸イオンパッシベーションドットモデル

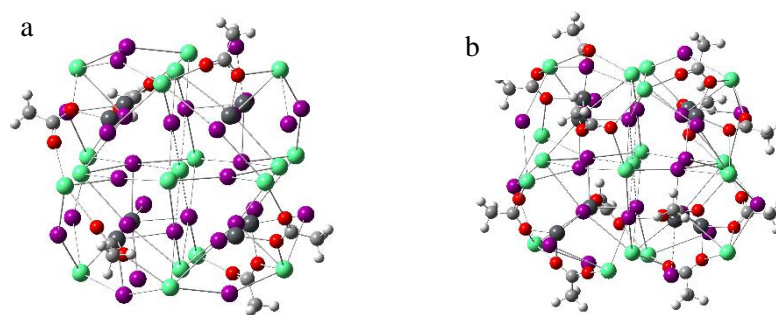


図 30 Cs₁₉Pb₈I₃₆ 量子ドットモデルの酢酸イオンパッシベーションモデル。白色、灰色、赤色の球はそれぞれ水素、炭素、酸素原子を表す。 a) Cs₁₉Pb₈I₃₀・6(CH₃COO) モデル b) Cs₁₉Pb₈Br₂₄・

12(CH₃COO) モデル

表 20 Cs₁₉Pb₈I₃₆ 量子ドットモデルの酢酸イオンパッシベーションモデルにおける配位数による安定化エネルギー

配位数	安定化エネルギー /eV
6	5.90
12	11.02

今回配位子に用いたのは、オレイン酸を中心に頻繁に実験で用いられるカルボン酸として酢酸イオンである。これを配位子としてペロブスカイト量子ドットに配位させた構造が図 30 である。このとき配位数は 6 と 12 とした。これらは酢酸によって対称性は C₁ となっているが、量子ドット内部のペロブスカイト構造をよく保っている。また表 20 に示した配位子による安定化エネルギーから、酢酸イオンの配位により量子ドットは大きく安定化していることが確認できる。さらに配位数が増えるにつれてより安定化し、その度合いは 5.90 eV から 11.02 eV という変化から比例している可能性があると考えられる。

3.8 ペロブスカイト量子ドットの電子カップリング

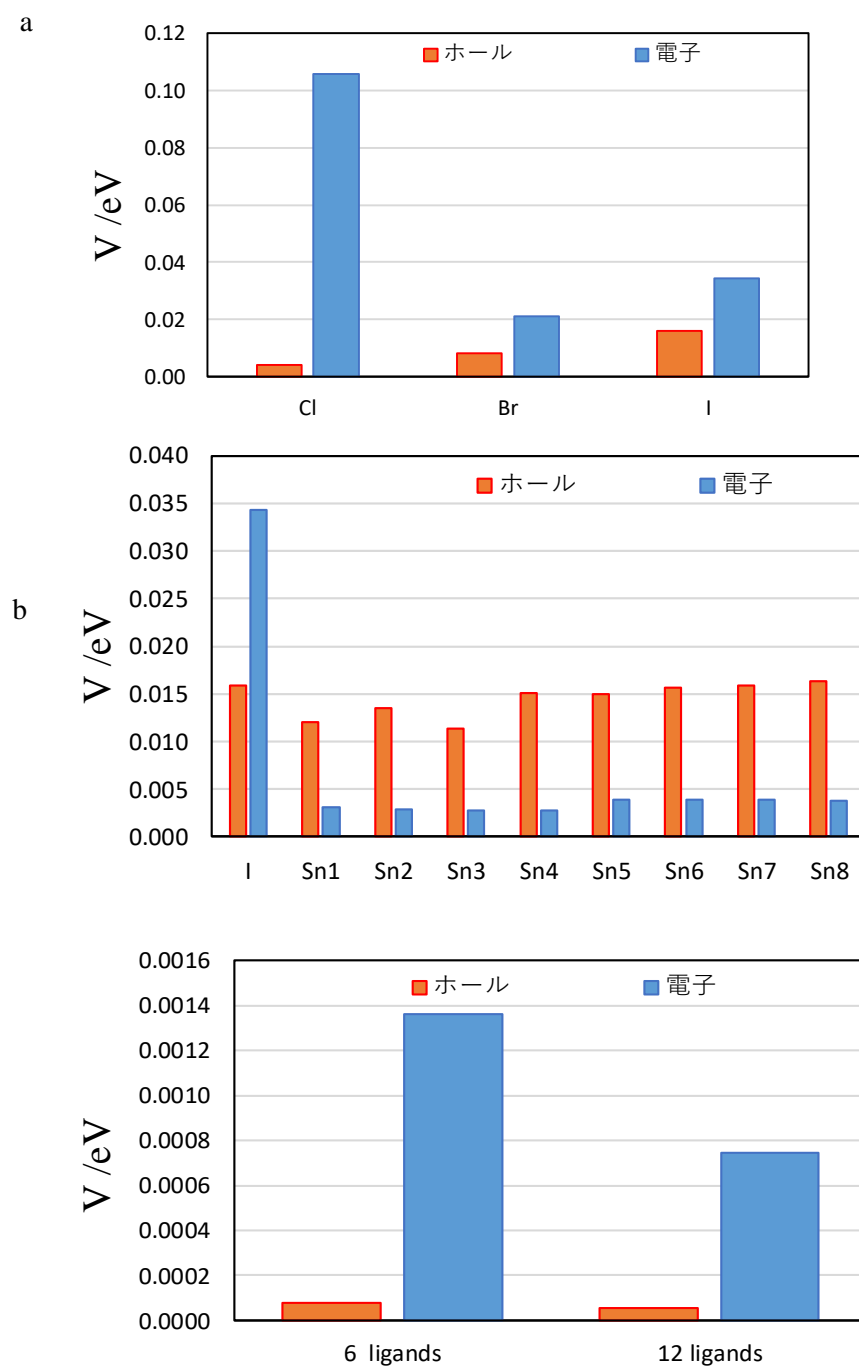


図 31 各ペロブスカイト量子ドットモデルにおける電子カップリング値。

a) Cs₁₉Pb₈X₃₆(X=Cl, Br, I)のモデルの電子カップリング b) Cs₁₉Pb_{8-x}Sn_xI₃₆(x=1-8)モデルの電子カップリング c) 6 配位、12 配位のパスシベーションモデルの電子カップリング

表 21 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{X}_{36}$ モデルの電子移動に対するホール移動の比率

ハロゲン	ホール移動 / 電子移動
Cl	3.8%
Br	39.4%
I	46.2%

表 22 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_{8-x}\text{Sn}_x\text{I}_{36}$ モデルのホール移動に対する電子移動の比率

組成	電子移動/ ホール移動
Sn ₁	26.2%
Sn ₂	21.5%
Sn ₃	24.1%
Sn ₄	18.1%
Sn ₅	25.7%
Sn ₆	24.8%
Sn ₇	24.5%
Sn ₈	23.0%

表 23 パッシベーションモデルの電子移動に対するホール移動の比率

配位数	ホール移動/電子移動
0 配位	46.2%
6 配位	5.8%
12 配位	7.2%

図 31 よりそれぞれのモデルの HOMO-HOMO 及び LUMO-LUMO のカップリングを計算し、得られた値について、電子移動の LUMO-LUMO カップリングとホール移動の HOMO-HOMO カップリングを同時に評価するために両者の比率を表 21、22、23 に示した。

$\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{X}_{36}$ モデルにおいて、塩素は高い電子移動を示すが、ホール移動が低く、電子移動に対するホール移動の比率も低い。臭素は電子移動が低いもののホールの値は塩素よりも高く、ホール移動の比率も高い。さらにヨウ素ではホール・電子移動ともに高い値をとり、ホール移動の比率も高くなる。本研究においては、電子移動とホール移動のバランスを重視してヨウ素がハロゲンのなかで最も優れた性能を示すと判断した。

$\text{Cs}_{19}\text{Pb}_{8-x}\text{Sn}_x\text{I}_{36}$ モデルでは置換する前のモデルと比較して電子移動の減少が見られる。これは $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{I}_{36}$ モデルにおいて電子移動を担っていた鉛の広がった p 軌道が LUMO から消失するためと考えられる。一方 $x=1-8$ のモデルではホール移動、電子移動ともに大きな変化がなくホール移動に対する電子移動の比率も一定となる。したがって代替ペロブスカイト量子ドットにおいて電荷移動は錫の置換数に依存しないことが分かった。

酢酸イオン配位による影響を見ると電荷移動、電荷再結合ともに大きく値が抑制され、6 配位においては HOMO-HOMO カップリング、LUMO-LUMO カップリングともに大幅に値が減少している。酢酸配位モデルにおける HOMO はヨウ素の p 軌道と鉛の s 軌道という概ね配位子無しのモデルと同様であるが、一部の鉛に隣接する配位子の酸素の p 軌道がヨウ素と類似した配置となっている。鉛、ヨウ素、酸素の配置からペロブスカイトの反結合的軌道が維持されていることがわかる。また、LUMO は鉛の p 軌道とヨウ素の s 性のある p 軌道が中心であるが、弱いながら配位子の炭素及び酸素の p 軌道が存在する。配位子無しのモデルでは HOMO、LUMO ともにヨウ素によるカップリングが大きく働いていたのに対して、酢酸配位子によってヨウ素の軌道の重なりが小さくなり、配位子由来の軌道も小さくカップリングへの寄与が低いために大幅な電子カップリングの減少が起きたと考えられる。加えて配位子の増加によって減少の傾向は高まり、HOMO-HOMO、LUMO-LUMO いずれのカップリングにおいても 12 配位のモデルが 6 配位のモデルよりも値が抑制されて

いる。よってペロブスカイト量子ドットにおける配位子による構造の安定化と電荷の移動がトレードオフであることがわかる。

3.9 まとめ

本研究では CsPbI_3 ペロブスカイト構造を用いた妥当なペロブスカイト量子ドットモデルである $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{I}_{36}$ を作製することに成功した。加えてハロゲンを置換した $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{Cl}_{36}$ 及び $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{Br}_{36}$ 、鉛を置換した $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_{8-x}\text{Sn}_x\text{I}_{36}$ 、酢酸イオン配位子によるパッシベーションをした $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{I}_{30} \cdot 6\text{CH}_3\text{COO}^-$ 及び $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{I}_{24} \cdot 12\text{CH}_3\text{COO}^-$ の各モデルについても作製した。安定した構造を得られなかった亜鉛置換モデルは置換もとである鉛との電子配置の差異が大きく、これにより多量の置換がペロブスカイト量子ドットとしては不利であることが示唆された。

吸収スペクトルの検討により、ハロゲンの組成を変えることで塩素、臭素、ヨウ素の順に低エネルギーから高エネルギーすなわち長波長から短波長側にシフトしている様子が確認できる。発光ピークにおいても、吸収ピークの 0.5 eV ほど低いエネルギーで同様のシフトが見られる。このシフトの幅は等間隔であることから、ハロゲンの組成や比率を変化させることでペロブスカイト量子ドットの吸収並びに発光のエネルギーを容易に調節することができることを示している。

錫置換ペロブスカイト量子ドットは吸収、発光ともに錫に置換する比率が増えるにつれて低エネルギー側へのシフトが見られる。こちらのシフトは置換する比率が小さいモデルでは見られず、錫が鉛と同比率より多いときに鋭いピークが現れ、シフトも確認することができる。

得られた全てのモデルの電子カップリングについて、ハロゲンごとの差は大きく、電荷移動とホール移動がともに値が大きいヨウ素モデルがより高い性能となりえると推定される。臭素モデルはヨウ素モデルよりも一様に値が低く、塩素モデルは電荷移動が大幅に高い値を示すがホール移動が臭素モデルよりも低い値を示すことから高性能であるとは言えない。また、錫の置換モデルにおいて置換の有無によりホール移動は減少するものの大きな差は無いが、電荷移動は大幅な減少が見られた。そのため錫は亜鉛と比べて鉛の代替としては有望であるが、置換のないペロブスカイト量子ドットと比べて性能の低下が懸念される。最後に酢酸イオン配位子は量子ドット表面を覆うことから電子カップリングの大幅な減少が見られた。配位子は構造の安定性にも寄与しているため、ペロブスカイト量子ドットにおいてはパッシベーションを行いつつ最低限の配位数に留めることが必要である。

第 4 章 結論

本研究では PbS 量子ドット、ペロブスカイト量子ドット両者についてモデルを作製し、それぞれ実験的な傾向を再現した。これらのモデルにおいてより応用的な物性計算により、今後の材料開発に有意義な知見が得られることを示した。本研究の現状においてはモデル計算による値を基にした定性的な議論に留まるが、より高精度な計算を行うことで具体的な提案へ繋がることが今後の課題である。

付録

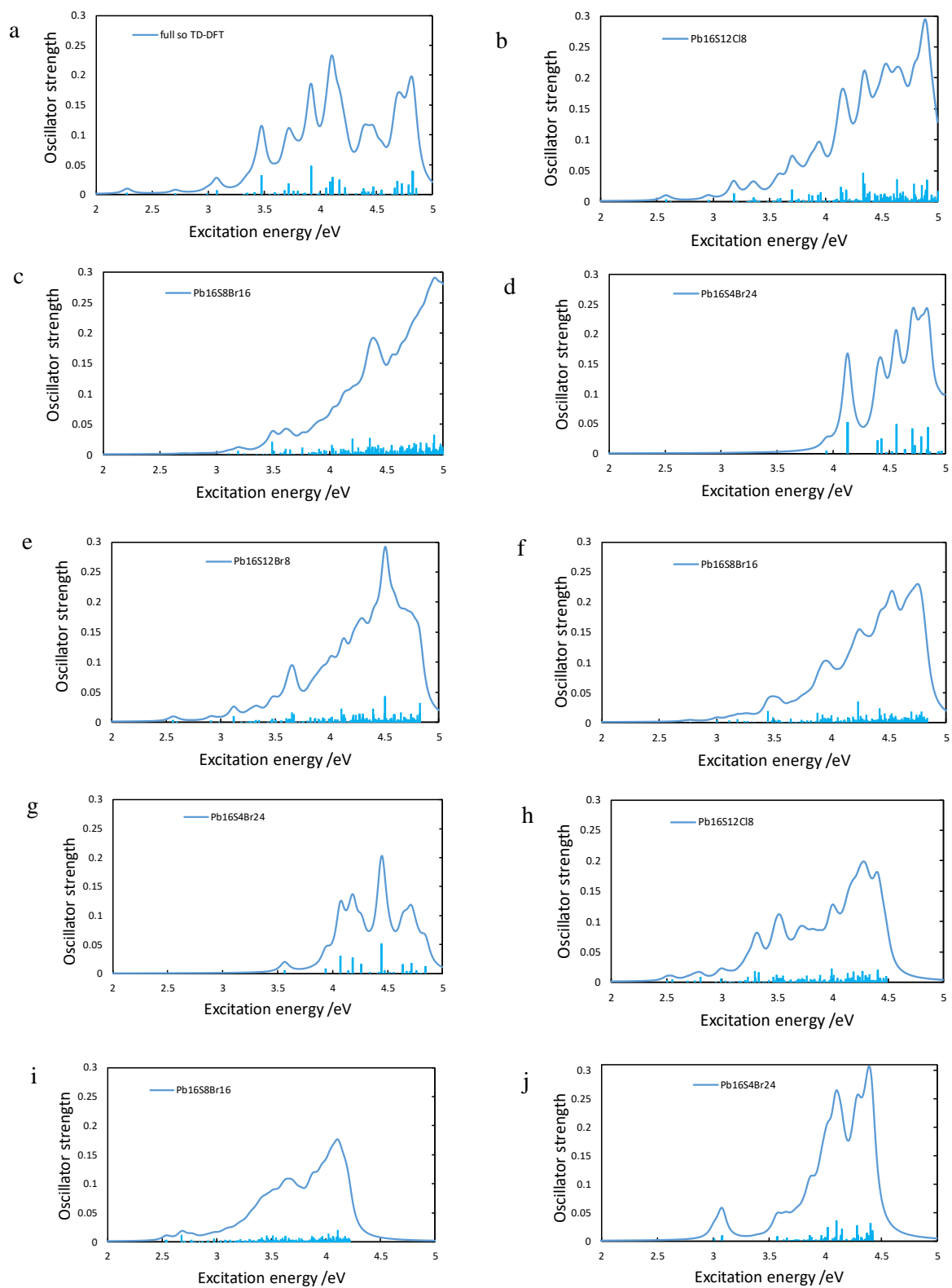


図1 $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$ 及びそのパッシベーションモデルの吸収スペクトル。 a) $\text{Pb}_{16}\text{S}_{16}$
b) $\text{Pb}_{16}\text{S}_{12}\text{Cl}_8$ c) $\text{Pb}_{16}\text{S}_8\text{Br}_{16}$ d) $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Br}_{24}$ e) $\text{Pb}_{16}\text{S}_{12}\text{Br}_8$ f) $\text{Pb}_{16}\text{S}_8\text{Br}_{16}$ g) $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{Br}_{24}$ h)
 $\text{Pb}_{16}\text{S}_{12}\text{I}_8$ i) $\text{Pb}_{16}\text{S}_8\text{I}_{16}$ j) $\text{Pb}_{16}\text{S}_4\text{I}_{24}$

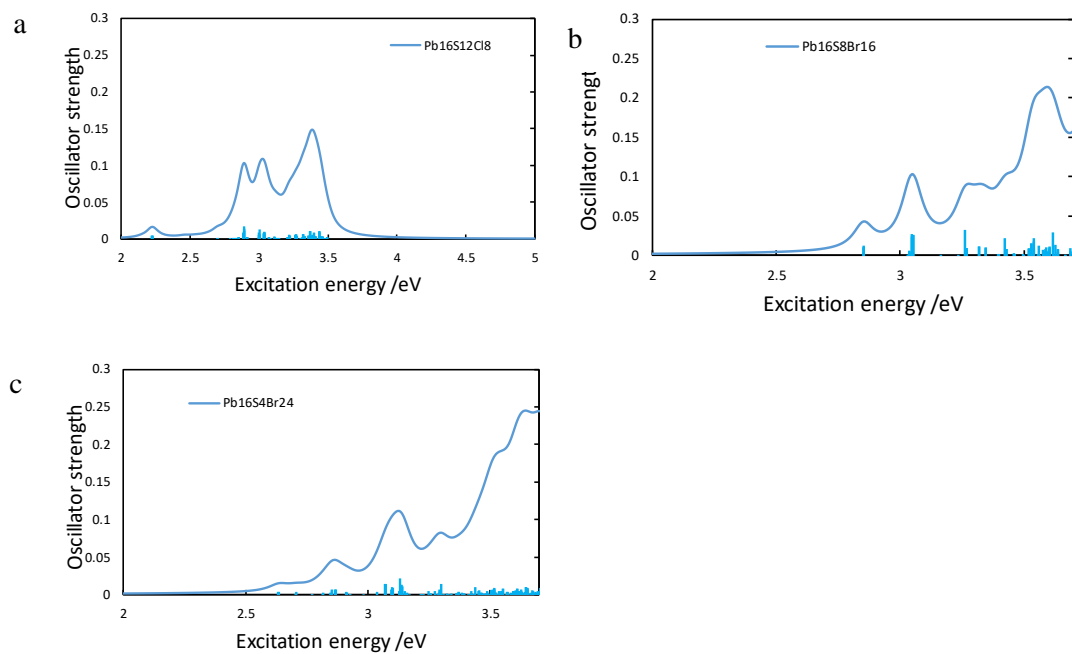


図2 $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ 及びそのパッシベーションモデルの吸収スペクトル。a) $\text{Pb}_{44}\text{S}_{44}$ b) $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Cl}_{56}$

c) $\text{Pb}_{44}\text{S}_{16}\text{Br}_{56}$

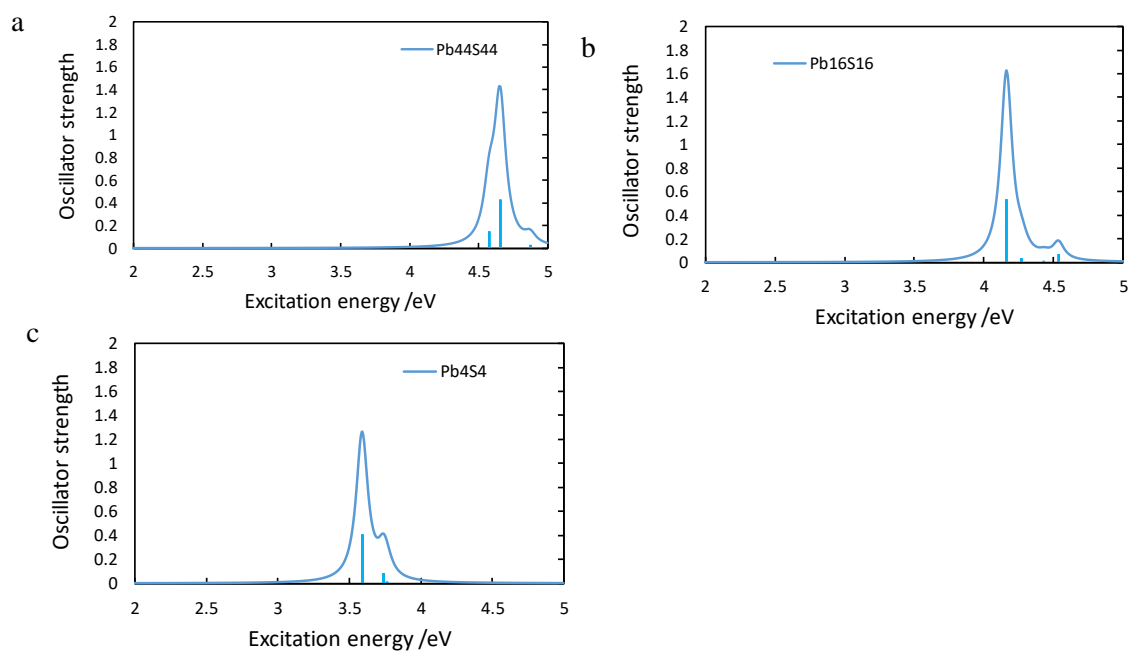


図 3 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{X}_{36}^-$ モデル ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) の吸収スペクトル。a) $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{Cl}_{36}^-$ b) $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{Br}_{36}^-$ c)

$\text{Cs}_{19}\text{Pb}_8\text{I}_{36}^-$

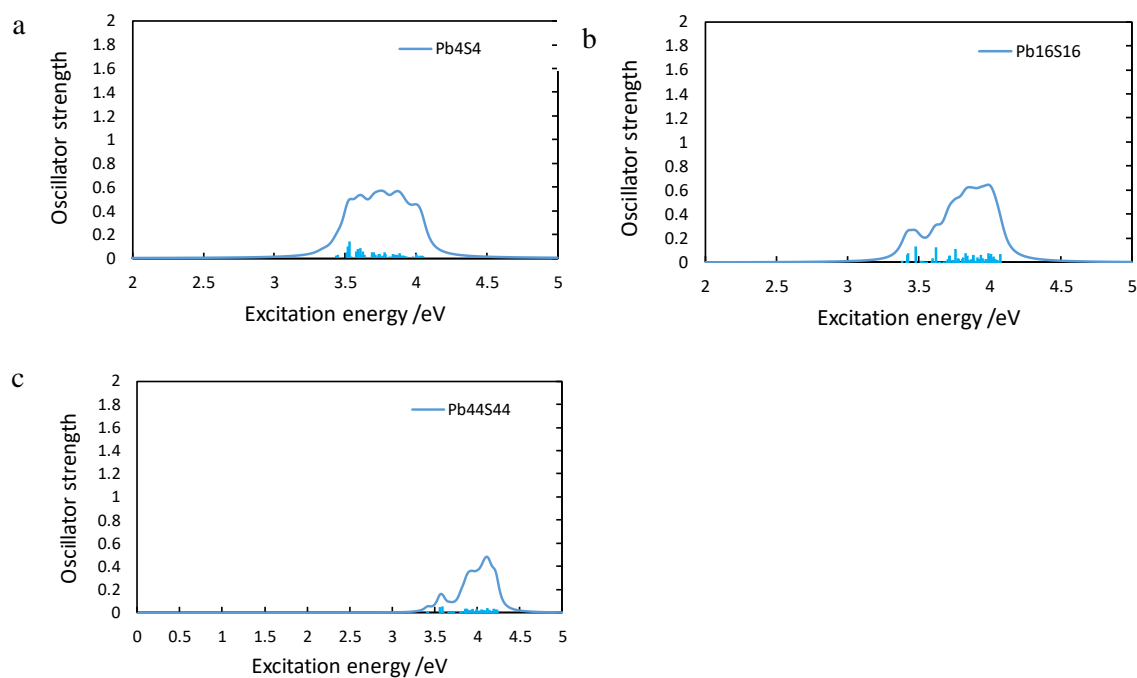


図 4 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_{8-x}\text{Zn}_x\text{I}_{36}^-$ モデル ($x = 1, 2, 4$) の吸収スペクトル。a) $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_7\text{ZnI}_{36}^-$ b) $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_6\text{Zn}_2\text{I}_{36}^-$ c)

$\text{Cs}_{19}\text{Pb}_4\text{Zn}_4\text{I}_{36}^-$

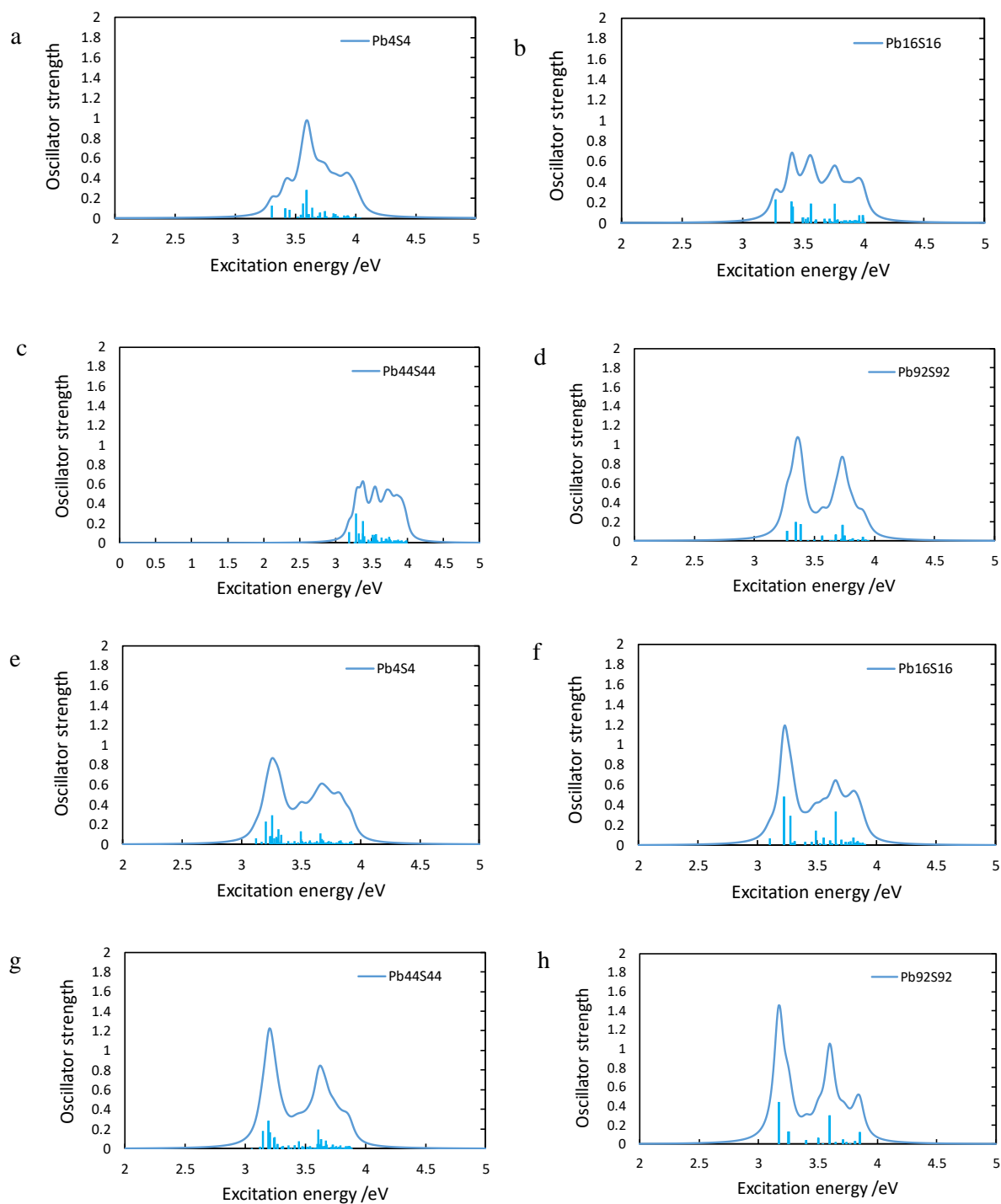


図 5 $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_{8-x}\text{Sn}_x\text{I}_{36}^-$ モデル ($x = 1-8$) の吸収スペクトル。 a) $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_7\text{SnI}_{36}^-$ b) $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_6\text{Sn}_2\text{I}_{36}^-$ c) $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_5\text{Sn}_3\text{I}_{36}^-$ d) $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_4\text{Sn}_4\text{I}_{36}^-$ e) $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_3\text{Sn}_5\text{I}_{36}^-$ f) $\text{Cs}_{19}\text{Pb}_2\text{Sn}_6\text{I}_{36}^-$ g) $\text{Cs}_{19}\text{PbSn}_7\text{I}_{36}^-$ h) $\text{Cs}_{19}\text{Sn}_8\text{I}_{36}^-$

謝辞

本研究を行うにあたって厚くご指導していただいた波田雅彦教授、中谷直輝准教授、阿部穰里助教、多田宰特任教授、牛尾二郎客員教授、今村穰客員教授にはこの場を借りて深く感謝の意を表します。また、岩瀬響さん、菅野翔平さん、砂賀彩光さんをはじめとした先輩の皆さまには、本研究に対して多くの助言や量子化学に関するご指導を頂いたことを深く感謝いたします。加えて佐藤有汰留君をはじめとした後輩の皆さまには公私ともにお世話になったことを深く感謝いたします。

本研究の計算には、自然科学研究機構計算科学研究センター及び名古屋大学情報基盤センターを利用しました。各機関の関係者の皆様にはお礼申し上げます。

参考文献

- [1] F. Liu, Y. Zhang, C. Ding, S. Kobayashi, T. Izuishi, N. Nakazawa, T. Toyoda, T. Ohta, S. Hayase, T. Minemoto, K. Yoshino, S. Dai, and Q. Shen, *ACS Nano*, 2017, 11, 10373
- [2] L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh, and M. V. Kovalenko, *Nano Lett.*, 2015, 15, 3692
- [3] X. Michalet, F. F. Pinaud, L. A. Bentolila¹, J. M. Tsay, S. Doose, J. J. Li, G. Sundaresan, A. M. Wu, S. S. Gambhir, and S. Weiss, *Science*, 2005, 307, 538.
- [4] V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H.-J. Eisler and M. G. Bawendi, *Science*, 2000, 290, 314.
- [5] V. L. Colvin, M. C. Schlamp and A. P. Alivisatos, *Nature*, 1994, 370, 354.
- [6] M. Liu, O. Voznyy, R. Sabatini, F. P. G. Arquer, R. Munir, A. H. Balawi, X. Lan, F. Fan, G. Walters, A. R. Kirmani, S. Hoogland, F. Laquai, A. Amassian and E. H. Sargent, *Nat.Mater.*, 2017, 16, 258.
- [7] X. Wang, G. I. Koleilat, J. Tang, H. Liu, I. J. Kramer, R. Debnath, L. Brzozowski, D. A. R. Barkhouse, L. Levina, S. Hoogland and E. H. Sargent, *Nature Photon.*, 2011, 5, 480.
- [8] M.M. Tavakoli, A. Simchi, and H. Aashuri, *Mater. Chem. Phys.*, 2015, 156, 163.
- [9] X. Lan, O. Voznyy, A. Kiani, F. P. G. Arquer, A. S. Abbas, G. Kim, M. Liu, Z. Yang, G. Walters, J. Xu, M. Yuan, Z. Ning, F. Fan, P. Kanjanaboos, I. Kramer, D. Zhitomirsky, P. Lee, A. Perelgut, S. Hoogland and E. H. Sargent, *Adv. Mater.*, 2016, 28, 299.
- [10] J. M. Azpiroz, J. M. Ugalde, L. Etgar, I. Infante and F. D. Angelis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 6076.
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 1964, 136, B864
- [12] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 1965, 140, A1133

- [13] R. G. Parr and W. Yang, Density-functional theory of atoms and molecules (Oxford Univ. Press, Oxford, 1989).
- [14] R. G. Parr and W. Yang, Density-functional theory of atoms and molecules (Oxford Univ. Press, Oxford, 1989).
- [15] J. E. Carpenter and F. Weinhold, *J. Mol. Struct.*, 1988, 169, 41
- [16] J. E. Carpenter, PhD thesis, University of Wisconsin, Madison, WI, 1987.
- [17] J. P. Foster and F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 7211
- [18] S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders and E. J. Baerends, *Comput. Phys. Commun.*, 1999, 118, 119.
- [19] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [20] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648
- [21] P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, 82, 270.
- [22] D. E. Woon and T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 1358.
- [23] R. A. Marcus and N. Sutin, *BIOCHIM. BIOPHYS. ACTA*, 1985, 811, 265

- [24] M.Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, H. J. J. Van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. L. Windus and W. A. de Jong, *Comput. Phys. Commun.*, 2010, 181, 1477.
- [25] E. M. Sanehira, A. R. Marshall, J. A. Christians, S. P. Harvey, P. N. Ciesielski, L. M. Wheeler, P. Schulz, L. Y. Lin, M. C. Beard and J. M. Luther, *Science Adv.*, 2017, 3, eaao4204
- [26] A Schäfer, H. Horn, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1992, 97, 2571